



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

PRODUCCIÓN, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES DE W REFORZADAS CON DISPERSIÓN DE ÓXIDOS PARA REACTORES DE FUSIÓN

Autor:

JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ

Director/es:

**Dr. MIGUEL ÁNGEL MONGE ALCÁZAR
Dr. ÁNGEL MUÑOZ CASTELLANOS**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

INSTITUTO ÁLVARO ALONSO BARBA

Leganés, Julio 2013

TESIS DOCTORAL

PRODUCCIÓN, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES DE W REFORZADAS CON DISPERSIÓN DE ÓXIDOS PARA REACTORES DE FUSIÓN

Autor: Javier Martínez Gómez

Director/es:

Dr. Miguel Ángel Monge Alcázar

Dr. Ángel Muñoz Castellanos

Firma del Tribunal Calificador:

Presidente:

Firma

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés a, de de 2013

Agradecimientos

Hace casi cuatro años recibí una beca asociada a un proyecto del ministerio de Ciencia e Investigación y al programa de actividades I+D del Ministerio de Ciencia e Innovación, en ese momento comenzó la investigación que ha dado lugar a este trabajo. La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la beca asociada al proyecto ENE2008-06403-C06-04, titulado *“Desarrollo de alecciones de Wolframio con dispersión de partículas ODS, para reactores de fusión nuclear”*, y a la financiación del programa *“Desarrollo del programa de actividades I+D multidisciplinares de la Instalación Científico-Técnica Singular del Centro de Tecnologías para la Fusión”* (REF: P2009/ENE-1679).

No podría dejar concluida esta etapa sin dar las gracias a todas aquellas personas que me han ayudado durante estos años a realizar este trabajo. Deseo expresar mi gratitud a los doctores del Departamento de Física de la Universidad Carlos III Miguel Ángel Monge Alcázar, Ángel Muñoz Castellanos, Begoña Savoini Cardiel y Ramiro Pareja Pareja, por su inestimable ayuda en la planificación y desarrollo de este proyecto, así como, por sus observaciones y consejos en el transcurso de la realización de este trabajo, y por haber puesto a mi disposición los medios con que cuenta el Departamento de Física de la Universidad Carlos III. En especial a mis directores de tesis Miguel Ángel Monge y Ángel Muñoz, por su ayuda en la realización de esta tesis. Gracias a los cuatro.

Del mismo modo, quiero recordar a todos los miembros del Departamento de Física. Me han transmitido su conocimientos, consejos, me han dado ánimos y me han demostrado ser grandes personas, grandes compañeros y grandes amigos. Sin su colaboración algunas partes de este trabajo no habrían sido posibles. Gracias a todos.

A los departamentos de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica e Ingeniería Mecánica de la Universidad Carlos III de Madrid, les agradezco que me hayan permitido el uso de las instalaciones y equipos de los que disponen. Gracias por todo.

Para mi tesis también fue necesario el uso de equipos en otros centros de investigación, en particular del CENIM de Madrid. Gracias a Pablo y Gerardo.

Muchas gracias a los profesores que estuvieron conmigo y me ayudaron en el Departamento de Materiales en la Universidad de Oxford, en particular a David Armstrong, Sergio Lozano, Martha Briceño, Xiaoou Yi y Steve Roberts. Su ayuda me fue muy útil para el estudio de las propiedades mecánicas de mis aleaciones y para familiarizarme con las técnicas EBSD y TEM. También quisiera agradecer de manera especial a Vanessa de Castro, que me ha ayudado en todas las gestiones de la estancia.

A mis amigos, con los que he pasado muy buenos ratos, que me han animado, escuchado y entretenido cuando necesitaba, así como, han aguantado este periodo de cambio. Muchas gracias.

A mis padres, a Tamara y a mi familia más cercana, me habéis apoyado en todo momento, sin vosotros posiblemente sería otra persona. Habéis vivido y conocido todo este tiempo, las vicisitudes de esta tesis y habéis estado conmigo. Muchas gracias.

Abstract

The purpose of this PhD thesis has been to investigate the production and the characterization of tungsten-base materials. Tungsten alloys are candidate materials for the production of plasma facing components (PFMs, Plasma Facing Materials) in the future fusion reactors. In particular, these materials are considered the most promising materials in the construction of the He-cooled divertor of the future demonstration fusion reactor (DEMO) and as armor material for the first wall of the reactor's vessel. The properties required to the PFMs are high melting temperature, thermal shock resistance, good thermal conductivity, creep strength, minimal tritium retention, high temperature strength along with low sputtering and erosion rates. Furthermore, a suitable PFM should contain elements of reduced activation. These considerations reduce the availability of material candidates to that base on C, V, Ti, W and Be.

Pure tungsten fulfills most of the previous requirements. However, the fabrication of tungsten components is difficult because polycrystalline tungsten is brittle at room temperature. The ductile–brittle transition temperature (DBTT) and recrystallization temperature (RCT) of the tungsten alloys have to be enhanced in order to widen the operating temperature window (OTW) of the tungsten base components, which appears to be presently established between ~ 800 and 1200 °C. The DBTT of pure tungsten has been determined by standard Charpy tests in the range of 300 – 400 °C, and is very sensitive to the impurity content and to the route used to produce the material. An objective of the present EFDA programme or any programme directed to achieve fusion power reactors, is the development of novel tungsten alloys having a lower DBTT and a RCT above 1300 °C.

The DBTT and RCT as well as the ductility of tungsten depend on the microstructure, alloying elements and production history. Reinforcement by fine dispersion of oxide particles (ODS) can enhance the mechanical properties, RCT and workability of the tungsten alloys. These improvements in the performance of W base materials might be enhanced if the reinforced particles have a nanometric size. A material with a fine dispersion of nanoparticles would exhibit a higher resistance to the irradiation due to the high density of traps for the defects induced by irradiation. However, a comprehensive characterization of this dispersion in the tungsten alloys has not been accomplished so far.

W-Ti or W-V alloys might exhibit more suitable characteristics for divertor applications because they would have less induced activation, an enhanced resistance to irradiation and open the possibility of joining by brazing the W base materials to the structural components of the reactor (this is a hot issue for the design of the plasma confinement vessel). It is found that the addition of Ti or V favors the densification of the HIP-processed tungsten-base materials and refines the grain structure. Also, a dispersion of ODS particles in W-Ti or W-V alloys strengthens the material without lowering its ductility and inhibits the grain growing. It should be expected that both effects contribute to improve the mechanical behaviour of W-Ti or W-V heavy alloys.

Within the scope of this work, a wide variety of compositions of tungsten-base materials (W, W-La₂O₃, W-Y₂O₃, W-Ti, W-Ti-La₂O₃, W-V, W-V-La₂O₃ and W-V-Y₂O₃) were produced by powder metallurgy (P/M) techniques consisting of blending, mechanical alloying, followed by a degassing process and hot isostatic pressing (HIP) treatment. The preparation methods for the alloys were optimized by investigating the effect of the milling and HIP treatment conditions on the microstructure, composition and properties of the materials produced. In addition, W-V and W-V-Y₂O₃ alloys were subjected to annealing and quenching thermal treatments at different temperatures, to study the stability of their microstructure and mechanical properties.

The microstructure of the alloys in the course of the successive processing stages was analyzed using the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The particle size distribution of the powders was measured by laser light scattering, and the O and C contents in the alloys were determined in LECO TC-500 and CS-200 elemental analyzers respectively. The stability of the microstructure after thermal treatment was investigated by means of electron backscatter diffraction (EBSD) and SEM. The dispersion of the ODS in the W matrix was investigated by small angle neutron scattering (SANS) and TEM. The mechanical properties were determined by microhardness measurements and four points bending tests at different temperatures. The wear resistance and friction coefficient of the alloys were also investigated by Pin-on-disk tests. The wear resistance of the W based material has been performed to explored their possible interest to another industrial applications like ball bearings, wear resistant components, as well as drilling and cutting tools.

The manuscript is divided into six chapters.

- Chapter 1 includes an introduction to the key issues of materials for fusion power reactors and describes the advantages and drawbacks of tungsten-base materials.
- Chapter 2 presents the compositions of the tungsten materials investigated as well as, the various powder metallurgy techniques used to produce the alloys and the various characterization techniques and conditions that were used.
- Chapter 3 contains the results obtained for the produced materials in terms of microstructure, the particle size distribution of the powders, the C and O contents in the alloys, density and microhardness, in order to study the materials in the manufacturing process and consolidation process. We have discussed the main results to establish the optimal manufacturing conditions of tungsten-base materials, i.e. the microstructure and mechanical properties of the produced materials, and we have compared these with the original expectations and literature data.
- Chapter 4 includes the results obtained by SANS for W-La₂O₃ and W-Y₂O₃ alloys. The stability of the microstructure was investigated by EBSD on W-V and W-V-Y₂O₃ alloys. Finally four point bending tests were performed on W-V and W-V-Y₂O₃ alloys.
- Chapter 5 presents results of the Pin-on-disk tests. The wear coefficient and friction coefficient at different normal load has been studied.
- Chapter 6 contains the main conclusions of this work and a number of perspectives for future research activities.

Resumen

El objetivo de esta tesis ha sido investigar la producción y caracterización de materiales de base de wolframio. Las aleaciones de wolframio son los materiales candidatos para formar parte de los componentes de la primera pared en los futuros reactores de fusión. En particular, estas aleaciones se consideran los materiales más prometedores en la construcción del divertor enfriado por He para el futuro reactor de fusión de demostración (DEMO) y para los elementos de blindaje de la primera pared de la vasija del reactor directamente expuestos a las mayores cargas térmicas y erosión por partículas energéticas. Las propiedades que se requirieren y hacen a estos materiales adecuados para su uso como material de la primera pared son: una temperatura de fusión elevada, resistencia al choque térmico, buena conductividad térmica, resistencia a fluencia, mínima retención de tritio y resistencia a alta temperatura, junto con una buena resistencia al daño por irradiación y alta resistencia a la erosión por partículas energéticas.

El wolframio cumple satisfactoriamente estos requisitos. Sin embargo, la fabricación de componentes de wolframio es difícil, porque el wolframio policristalino es frágil a temperatura ambiente. La temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT) y la temperatura de recristalización (RCT) de las aleaciones de tungsteno deben mejorarse, a fin de aumentar su tenacidad a la fractura a bajas temperaturas y de ampliar su rango de temperatura de trabajo (OTW), respectivamente. Para los componentes de base wolframio, la OTW parece estar actualmente establecida entre 800 y 1200 °C. Por lo que un requisito para el diseño del divertor es el desarrollo de aleaciones de tungsteno que tengan una DBTT en este intervalo de temperatura y una RCT por encima de 1300 °C. Además, la DBTT para el wolframio puro ha sido determinada por medio de ensayos Charpy estándar en el intervalo de 300 a 400 °C, haciendo que su comportamiento sea frágil a temperatura ambiente.

La DBTT y la RCT así como, la ductilidad del wolframio dependen de su microestructura, los elementos aleantes y del procesado. El refuerzo mediante partículas duras (ODS) puede mejorar las propiedades mecánicas, la RCT y la capacidad para poder procesar las aleaciones de wolframio. La mejora de las propiedades mecánicas a alta temperatura de las aleaciones de wolframio reforzados con ODS se debe a la dispersión de nano-partículas, pues éstas pueden inhibir el movimiento de las dislocaciones y el crecimiento del grano. Otro gran interés del desarrollo de materiales ODS nanoestructurados para fusión es su mayor resistencia a la irradiación, al actuar la gran densidad de partículas dispersas como trampas de los defectos inducidos durante la irradiación. Sin embargo, aún no se ha realizado una caracterización exhaustiva de esta dispersión en las aleaciones de wolframio.

Por otra parte, las aleaciones de W-Ti o W-V podrían presentar características más adecuadas para su uso en el divertor, porque tendrían menos activación inducida, facilitarían la soldadura entre las losas de blindaje basadas en W y los elementos estructurales de soporte y podrían presentar mejores propiedades mecánicas y una DBTT más baja. La adición de Ti o V favorece la densificación del wolframio y las aleaciones de wolframio procesadas mediante HIP, y refina el tamaño de grano de la microestructura. Además, una dispersión de ODS en las aleaciones W-Ti o

W-V podría reforzar el material sin reducir su ductilidad e inhibir el crecimiento de grano. Es de esperar, por tanto, que ambos efectos contribuyan a mejorar el comportamiento mecánico de las aleaciones de W-Ti o W-V.

Dentro del ámbito de este trabajo, una variedad de composiciones de materiales base wolframio (W, W-La₂O₃, W-Y₂O₃, W-Ti, W-Ti-La₂O₃, W-V, W-V-La₂O₃ y W-V-Y₂O₃) fueron producidos mediante técnicas pulvimetalúrgicas (P/M) que consisten en una fase de mezcla, un aleado mecánico, seguido de un proceso de desgasificación y prensado isostático en caliente (HIP). Los métodos de preparación para estas aleaciones se optimizaron estudiando el efecto del proceso de la molienda y del sinterizado por HIP, en la composición de la microestructura obtenida y en las propiedades del material resultante. Además, las aleaciones W-V y W-V-Y₂O₃ fueron sometidas a tratamientos térmicos a distintas temperaturas, seguidos de un temple para estudiar la estabilidad de la microestructura.

La microestructura de las aleaciones a lo largo de las distintas etapas de procesado se analizó utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La distribución del tamaño de partícula de los polvos se midió por dispersión de luz láser. Los contenidos de C y O fueron determinados mediante LECO TC-500 y CS-200. La estabilidad de la microestructura tras los tratamientos térmicos se investigó por medio de EBSD (difracción de electrones por retrodispersión) y SEM. La dispersión de óxidos en la matriz de W se investigó mediante dispersión de neutrones de pequeño ángulo (SANS) y TEM. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante medidas de microdureza y ensayos a flexión en cuatro puntos a diferentes temperaturas. La resistencia al desgaste y coeficiente de fricción de las aleaciones también fueron investigados mediante ensayos Pin-on-disk. Este último estudio tribológico se realizó para explorar la posible aplicación de estos materiales de base W en otras áreas tecnológicas en las que la superficie del material se encuentra sometida a fricción, como rodamientos, componentes mecánicos o herramientas de corte.

La tesis doctoral se divide en seis capítulos.

- El capítulo 1 incluye una introducción sobre las características fundamentales que han de cumplir los materiales para su aplicación en los reactores de fusión según las actuales directivas del proyecto internacional ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). En él se describen las ventajas y desventajas de los materiales base wolframio.
- El capítulo 2 presenta las composiciones del wolframio y las aleaciones de wolframio investigadas, así como, las diferentes técnicas pulvimetalúrgicas usadas para producir las aleaciones y las técnicas de caracterización utilizadas junto con las condiciones en que se realizaron.
- El Capítulo 3 contiene la caracterización de los diferentes materiales en términos de microestructura, distribución del tamaño de partícula de los polvos, contenidos de C y O, densidad y microdureza, durante el proceso de fabricación y tras la consolidación por HIP. Se analizan los resultados con el fin de encontrar las condiciones óptimas de fabricación del wolframio y que dan lugar a una mejora de la microestructura y propiedades mecánicas. Estos resultados se compararon con los datos encontrados en la literatura.

- El capítulo 4 incluye, primero, los resultados obtenidos por SANS de las aleaciones W-La₂O₃ y W-Y₂O₃. Posteriormente se presentan los resultados relativos a la estabilidad de la microestructura tras los tratamientos térmicos realizados en las aleaciones W-V y W-V-Y₂O₃ y que fueron investigados mediante EBSD. Finalmente, se presenta el análisis de los ensayos a flexión en cuatro puntos a diferentes temperaturas y velocidades de ensayo, también realizado en las aleaciones W-V y W-V-Y₂O₃.
- El capítulo 5 presenta los resultados de los ensayos Pin-on-disc. En ellos se estudia el coeficiente de desgaste y el coeficiente de fricción a distintas cargas de ensayo.
- El capítulo 6 presenta las principales conclusiones de este trabajo y las perspectivas para futuras actividades.

Índice

Capítulo 1 Introducción	3
1.1 Análisis del problema del sector energético. La necesidad de la fusión nuclear	5
1.2 Introducción a la fusión nuclear.....	5
1.3 Materiales para el reactor ITER.....	7
1.3.1 Materiales para el reactor DEMO	9
1.4 Introducción al W y a las aleaciones de wolframio	12
1.4.1 Acerca del W.	12
1.4.2 Rutas de producción.....	12
1.4.3 Tratamientos termomecánicos	13
1.4.4 Ventajas de los materiales base W	14
1.4.5 Aplicaciones actuales	15
1.4.6 Potenciales aplicaciones.....	15
1.4.7 Ventana para el uso del W	16
1.5 Materiales comerciales base W	16
1.6 Motivaciones y objetivos de la tesis.....	19
1.7 Bibliografía	20
Capítulo 2 Técnicas experimentales	25
2.1 Materiales	27
2.2 Procesado de los polvos.	27
2.2.1 Mezclado de los polvos de partida.....	28
2.2.2 Aleación mecánica.....	29
2.2.3 Sinterizado mediante prensado isostático en caliente (HIP)	30
2.3 Caracterización de los polvos y los materiales compactados	31
2.3.1 Difracción de rayos X.....	31
2.3.2 Análisis de la composición química mediante LECO	32
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	32
2.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	34
2.3.5 Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)	35
2.3.6 Medidas del tamaño de partícula mediante laser light scattering	35
2.3.7 Medidas de distribución de grano	36
2.3.8 Dispersión de neutrones a bajo ángulo SANS	36
2.3.9 Medidas de microtextura por EBSD	37
2.4 Propiedades mecánicas	38
2.4.1 Densidad.....	38
2.4.2 Microdureza	38
2.4.3 Flexión en 4 puntos y tenacidad a la fractura.	39
2.4.4 Desgaste	41
2.5 Bibliografía	44
Capítulo 3 Resultados del proceso de fabricación y de los materiales por HIP	47

3.1 W de referencia y aleaciones W-V y W-Ti	49
3.1.1 Análisis durante el aleado mecánico	49
3.1.2 Caracterización de los materiales después del consolidado por HIP	59
3.2 Materiales de W reforzadas (W-1La₂O₃ y W-1Y₂O₃)	72
3.2.1 Caracterización del proceso de aleado mecánico	72
3.2.2 Análisis de los materiales después del consolidado por HIP	76
3.3 Aleaciones de W-V y W-Ti con ODS (W-2VY, W-4VY, W-4VLa, W-2TiLa y W-4TiLa)	84
3.3.1 Análisis durante el aleado mecánico	84
3.3.2 Caracterización de los materiales consolidados por HIP.	92
3.4 Conclusiones	102
3.5 Bibliografía	104
Capitulo 4 Caracterización complementaria del material consolidado	107
4.1 Estudio de la estructura de grano en las aleaciones W-2V y W-2VY	109
4.1.1 Microestructura de grano	109
4.1.2 Medidas de microdureza	116
4.2 Difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS)	117
4.2.1 Microestructura por SEM	118
4.2.2 Resultados del análisis por SANS	119
4.3 Análisis de las propiedades mecánicas	123
4.3.1 Análisis de la flexión en 4 puntos	123
4.3.2 Resultados para el W-2V y W-2VY a diferentes temperaturas	124
4.3.3 Resultados para el W-2V y W-2VY a diferentes velocidades de ensayo	128
4.4 Conclusiones	131
4.5 Bibliografía	132
Capitulo 5 Desgaste	133
5.1 Introducción	135
5.2 Medidas experimentales	135
5.2.1 Teoría del desgaste. La ecuación de Archard	136
5.2.2 Fricción	138
5.2.3 Análisis del desgaste	138
5.3 Resultados experimentales	140
5.3.1 Ensayo de 3N	141
5.3.2 Ensayo de 10 N	147
5.3.2 Ensayo de 20N	149
5.3.4 Ensayo de 30 N	154
5.4 Dependencia de la tasa de desgaste con la carga de ensayo.	155
5.5 Conclusiones	157
5.6 Bibliografía	157
General Conclusions y conclusiones	159

Capítulo 1

Introducción

1.1 Análisis del problema del sector energético. La necesidad de la fusión nuclear.....	5
1.2 Introducción a la fusión nuclear.....	5
1.3 Materiales para el reactor ITER.....	7
1.4 Introducción al W y a las aleaciones de wolframio.....	12
1.5 Materiales comerciales base W	16
1.6 Motivaciones y objetivos de la tesis.....	19
1.7 Bibliografía	20

1.1 Análisis del problema del sector energético. La necesidad de la fusión nuclear

La demanda energética se encuentra fuertemente ligada al desarrollo social, económico y tecnológico. Aunque se ha avanzado en la optimización de la producción de energía y en el uso más eficiente de las fuentes energéticas primarias, debido al incremento en el consumo, a los problemas con el medio ambiente y a la sostenibilidad de los combustibles fósiles, será necesario el desarrollo de nuevas fuentes de energía más limpias, sostenibles y eficaces.

En la Unión Europea durante el año 2009, un 81.7 % del consumo energético correspondió a combustibles no renovables, de los cuales un 62 % del total eran combustibles fósiles, causantes de los mayores problemas medioambientales [1]. Esta situación, junto a los problemas relacionados con la sostenibilidad de fuentes energéticas no renovables en el tiempo, debería desembocar en un cambio de los métodos de producción de energía hacia tecnologías de bajas emisiones contaminantes que además mantengan un coste razonable del kilovatio-hora.

Hay muy pocas tecnologías que cumplan estos requisitos. Mientras que los recursos renovables como la solar, hidroeléctrica o eólica están integrados como formas de producción de baja contaminación por emisiones de carbono, la energía producida en algunos casos puede ser cuatro veces más cara, que la obtenida por tecnologías tradicionales mediante el uso de combustibles fósiles, y actualmente sólo son viables gracias a los subsidios de los gobiernos. Además, plantean la imposibilidad de asegurar un suministro de energía estable bajo demanda. La fisión nuclear se ha envuelto en un rechazo social persistente asociado a la seguridad de los reactores, especialmente tras los sucesos de Chernóbil (Ucrania) y Fukushima (Japón), así como, a los problemas relacionados con el almacenamiento de residuos de alta actividad y larga vida.

Sin embargo, un reactor de fusión nuclear podría ser la forma de generación de energía con bajas emisiones contaminantes, una alta eficiencia de producción y un método intrínsecamente seguro para generar grandes cantidades de energía de forma continua. No obstante la construcción de estos reactores implica un considerable desarrollo tecnológico, que aumenta si deseamos minimizar los desechos de larga vida. Actualmente, uno de los grandes retos tecnológicos es el desarrollo de materiales de baja activación o activación reducida que permitan la implementación de los futuros reactores de fusión.

1.2 Introducción a la fusión nuclear

Una de las opciones más prometedoras para la generación de energía libre de emisiones de monóxido y dióxido de carbono se encuentra en la fusión nuclear, basada en la unión de dos núcleos atómicos ligeros para formar un núcleo más pesado, liberándose así una gran cantidad de energía. La energía liberada en la reacción nuclear de fusión se determina a partir de la equivalencia masa energía (1.1) [2], según la conocida ley:

$$E = \Delta m \cdot c^2 \quad (1.1)$$

donde E es la energía, Δm es la diferencia de masa antes y después de la fusión y c es la velocidad de la luz.

Para conseguir la fusión de dos núcleos atómicos se precisa vencer la repulsión electrostática que aparece entre ellos. Esto en principio sólo puede llevarse a cabo a temperaturas de al menos 10^8 K, lo que hace que la materia se encuentre en el estado de plasma. Un flujo denso de partículas, junto con una energía cinética elevada de las mismas, permiten aumentar la probabilidad de colisión de los núcleos. La reacción de fusión más sencilla de producir de forma continua en un reactor de fusión es entre dos isótopos de hidrógeno (Fig. 1.1): un núcleo de deuterio (formado por un protón y un neutrón) y uno de tritio (formado por un protón y dos neutrones), reaccionan dando lugar a un núcleo de helio (partícula α) con una energía de 3.5 MeV y a un neutrón cuya energía es de 14.1 MeV.

En los reactores de fusión para conseguir la densidad de energía requerida para iniciar la reacción y mantenerla durante un tiempo adecuado, es necesario confinar el plasma. Además el plasma debe mantenerse alejado de las superficies del reactor para evitar su contaminación y la pérdida de temperatura. Existen dos tecnologías en desarrollo para ello: el confinamiento magnético y el confinamiento inercial.

Del primer tipo, fusión por confinamiento magnético, hay dos clases principales de reactores: *Tokamak* (del ruso Toroidal Kamera y MAgnitnaya Ktushka que significa “cámara toroidal y bobina magnética”) y *Stellarator* [3]. La viabilidad técnica de la fusión del deuterio y el tritio se demostró experimentalmente en los reactores europeos Tokamak Joint European Torus (JET) y Tore Supra, tras confinar un plasma estable durante 900 s para 151 pulsos y 390 s para un sólo pulso, respectivamente [4].

El sucesor de JET es ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), una versión de mayor tamaño, que tiene por objeto demostrar la viabilidad tecnológica de un reactor de fusión con un rendimiento $Q=10$. En ITER se pretende producir una potencia de 500 MW a partir de una entrada de 50 MW, para un sólo pulso de 600 s de duración.

En el futuro, los reactores de fusión mantendrán el He dentro del plasma, contribuyendo al calentamiento interno, mientras que los neutrones se retirarán. La energía cinética de los neutrones será transformada en calor mediante los sistemas de refrigeración. El vapor generado será usado para mover una turbina que generará electricidad. Durante el proceso, los componentes alrededor del plasma tendrán que soportar un alto flujo de partículas energéticas ($0,1\text{-}20$ MW/m²), altas temperaturas, radiación electromagnética, erosión por *sputtering*, abrasión y exfoliación, altos niveles de irradiación por neutrones y disrupciones, que darán lugar a importantes cambios microestructurales en los materiales del reactor [5-6].

Los principales factores que limitan la elección de los materiales para los futuros reactores de fusión son la degradación de sus propiedades físicas y mecánicas inducidas por la irradiación y la pérdida de tolerancia dimensional. Además de una buena resistencia al daño por irradiación, los materiales deberían tener una gran capacidad para aguantar cargas térmicas, una vida en servicio adecuada, una fácil manufacturación, costes razonables y preservar la seguridad e integridad del plasma. Para evitar generar material altamente radiactivo, los materiales usados en los futuros reactores de fusión deben ser de baja activación o activación reducida [7].

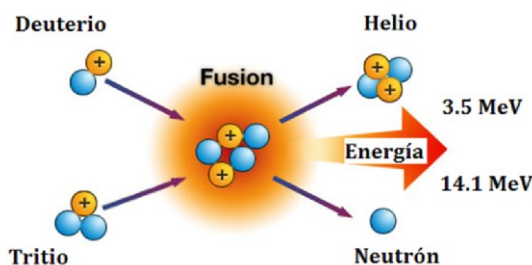


Fig. 1.1 Esquema de una reacción de fusión deuterio-tritio.

1.3 Materiales para el reactor ITER

Actualmente, se ha iniciado la construcción del reactor de Fusión experimental ITER (Fig. 1.2) por medio de un programa de cooperación internacional, con el objetivo de demostrar la viabilidad científica y técnica de la fusión termonuclear para la producción de energía. El proyecto está integrado por un consorcio internacional formado por: Europa, Japón, Estados Unidos, Rusia, China, Corea del Sur e India. La construcción de ITER empezó en 2008. El primer plasma de hidrógeno espera producirse en 2019, mientras que el primer plasma de deuterio-tritio se encuentra programado para 2026.

ITER es una enorme y complicada máquina de fusión que se compondrá de un gran número de elementos, la mayoría refrigerados con agua [8-14]. Los componentes que se expondrán a las condiciones más severas de operación serán: los materiales de la primera pared (PFM; Plasma Facing Material), el divertor y el sistema pared-manto (blanket) (ver Fig. 1.2). Para el buen funcionamiento de un reactor de fusión es necesario que todas las partes funcionen correctamente durante largos periodos de tiempo, sin necesidad de mantenimiento y preservando la integridad del plasma de fusión en las condiciones de trabajo, especialmente su pureza. En la Tabla 1.1 se recogen las condiciones extremas de trabajo que deberán soportar los PFM en ITER, según el diseño actual en construcción [15].

La cámara de vacío es un contenedor herméticamente sellado, en el que tendrán lugar las reacciones de fusión. Las superficies internas de la cámara de vacío están cubiertas por el manto [16]. Su principal función será proteger la cámara de vacío de los altos niveles de temperatura y radiación. Este sistema trabajará como un blindaje para el resto de componentes. Para facilitar su construcción, instalación y mantenimiento, el sistema estará formado por 440 módulos. El primer muro consistirá en una lámina de Berilio de unos pocos milímetros unida a un disipador térmico fabricado a base de una aleación de CuCrZr. El cuerpo de los módulos y las tuberías de refrigeración se fabricarán con aceros inoxidables austeníticos (SS) 316L(N)-IG, (IG=ITER Grade, N contenido en nitrógeno controlado) [8, 16].

El divertor se encuentra en la parte inferior de la cámara de vacío, está integrado por dos partes principales, una estructura de soporte que incluye componentes de refrigeración y los componentes de la armadura de protección, que son los directamente expuestos al plasma. Su

función es la de actuar como un sistema de escape extrayendo la mayoría de las partículas α cargadas y las impurezas del plasma [11, 17]. Además, el divertor realizará una función de protección del resto de componentes del reactor, al ser la zona de la cámara diseñada para recibir las máximas cargas de energía durante la operación del reactor y en eventos fuera del estado estacionario de funcionamiento como disrupciones. Además de la irradiación por neutrones, la superficie del divertor se someterá a muy altas temperaturas y cargas térmicas. La geometría del divertor ha sido desarrollada en base a la experiencia ganada en dispositivos de confinamiento magnético tipo tokamak y posee un diseño modular formado por 54 *casetes* [8]. Cada *casete* comprende un cuerpo que soporta los componentes cara al plasma y que incluyen el domo y los blancos verticales. La subestructura del divertor del ITER se fabricará con SS 316L(N)-IG como material estructural y con una aleación CuCrZr como material que disipe el calor. En las fases iniciales el combustible será hidrógeno y la parte expuesta al plasma estará recubierta con baldosas de wolframio y fibra de carbono con composite (CFC). Cuando el combustible sea deuterio-tritio la parte expuesta al plasma estará cubierta sólo con baldosas de wolframio.

Desde el inicio del proyecto ITER se han considerado en su construcción únicamente materiales industriales o que pueden producirse a nivel industrial. Sin embargo, las condiciones específicas de operación de ITER, en términos de irradiación, temperatura y cargas mecánicas entre otros, han requerido modificaciones de los materiales actualmente existentes, en cuanto a composición y tratamientos termomecánicos, con el fin de mejorar sus propiedades y cumplir los requisitos de seguridad [18].

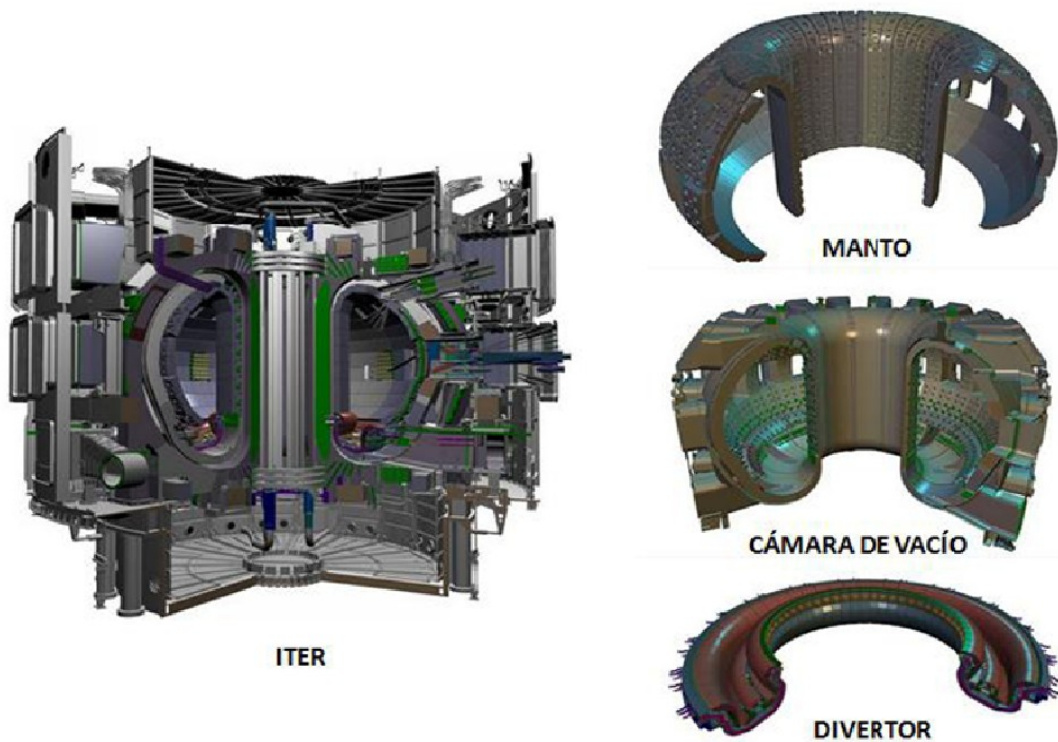


Fig. 1.2 Principales componentes de ITER, actualmente en construcción por un consorcio internacional [12].

Magnitud	Divertor (blanco vertical)	Domo	Liner
Máximo flujo de calor [MW/m ²]	5-20	3-5	0.2-1
Máximo daño por radiación [dpa]	0.7	0.6	0.1-0.2
Máxima retención de He [appm]	<0.4	<0.35	<0.1
Temperatura de irradiación [°C]	200-600	200-600	500-1200
Energía de disrupción [MJ/m ²]	1-10 (SD)	1	1-10 (SD)
Num./duración de disrupción [#s]	300(500)/0.001	300(500)/0.001	300(500)/0.001
Temperatura de trabajo [°C]	500	500	500

Tabla 1.1 Condiciones fundamentales de trabajo de los materiales PFM del Divertor de ITER

1.3.1 Materiales para el reactor DEMO

La experiencia que se adquiera con ITER, demostrando la viabilidad de la fusión nuclear como fuente de energía, debería conducir a la construcción de uno o varios reactores de fusión de demostración, denominados DEMO, que serán el prototipo de los reactores de fusión comerciales. Si el cronograma de ITER/DEMO se mantiene, está planeado que DEMO entre en operación a lo largo del periodo entre 2035 y 2050. Actualmente China tiene en estudio la construcción de un reactor tipo DEMO con financiación nacional, en paralelo al programa internacional ITER. De tener éxito, la fusión como fuente de energía podría adelantarse varios lustros, aunque el programa chino ha relajado los estrictos requerimientos de uso de materiales de actividad reducida previstos para ITER y DEMO.

En los reactores de fusión, los componentes que van a encontrarse en unas condiciones de operación más severa son los componentes expuestos al plasma: primera pared, divertor y el manto. En la actualidad no está completo el diseño del reactor tipo DEMO, sin embargo algunos conceptos del primer muro-manto ya se han estudiado por el grupo del ITER y se ha realizado su diseño preliminar [18]. DEMO deberá incorporar las soluciones y experiencias que se adquieran con ITER, por lo que su diseño avanzará y se modificará según progrese este último programa de investigación.

En el diseño actual, el primer muro constará de un material estructural más un material cara al plasma (o blindaje). Pero en DEMO parte de la primera pared recubierta por el manto aumentaría sus funciones con respecto a ITER. Además de su cometido de contención del plasma y blindaje, estará formado por materiales funcionales como multiplicadores de neutrones y reproductores de tritio (breeding tritium).

El divertor es el componente que recibirá las mayores cargas térmicas y sufrirá una mayor erosión por las partículas del plasma. Además debe ser capaz de disipar el calor, por lo que estará conectado al sistema de refrigeración.

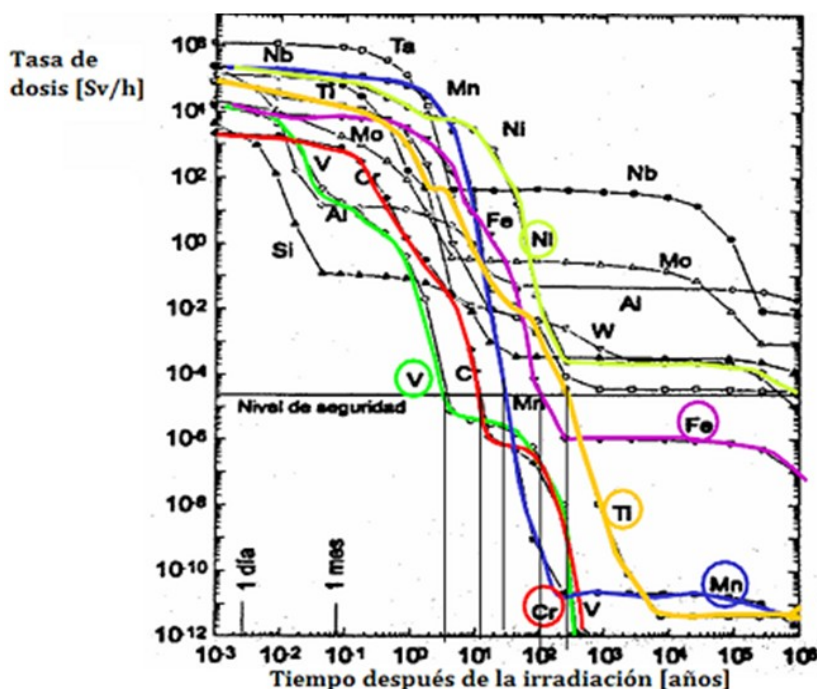


Fig. 1.3 Decaimiento de algunos elementos químicos irradiados frente al tiempo [Karlsruher Institute of Technology] [7].

En la actualidad, las investigaciones en el área de materiales para DEMO se centran en: los materiales cara al plasma, los materiales funcionales y los materiales estructurales. Los materiales cara al plasma (PFM) son aquellos que protegen los componentes subyacentes del calor, el daño producido por el plasma y mantienen la integridad de éste último. Los materiales funcionales tendrán una o varias funciones particulares, como por ejemplo, reproductores de tritio, multiplicadores de neutrones, transmisión óptica, etc. Por último los materiales estructurales deben soportar la estructura básica del reactor [7]. Los materiales candidatos para los reactores de fusión deben tener una composición basada en elementos de baja activación o activación reducida (Fe, Cr, V, Ti, W, Si, C) [7]. En la Fig. 1.3 se muestra el decaimiento de la actividad de algunos elementos químicos tras irradiación. Algunos de los elementos representados Ni, Mo y Nb se han excluido para su posible uso en reactores de fusión, debido a que sus tasas de radioactividad tras 100 años son elevadas.

Materiales estructurales

La selección de los materiales estructurales más próximos al plasma es un reto, ya que estarán expuestos a altas temperaturas, a altos niveles de irradiación por neutrones y a altas tensiones mecánicas y cargas térmicas.

El objetivo de toda máquina térmica capaz de producir energía es optimizar su eficiencia. La eficiencia térmica de un reactor η , de acuerdo con un ciclo de Carnot, depende de la diferencia entre la temperatura de salida (T_o) y de entrada (T_i) ($\eta \leq 1 - \frac{T_i}{T_o}$) [19]. Los valores de estas

temperaturas están limitados por las condiciones de operación del reactor impuestas por la ventana de temperatura de trabajo de sus materiales. La evolución de los materiales estructurales está supeditada por su resistencia térmica, mecánica, dimensional y a la irradiación [18].

Los principales candidatos para materiales estructurales en reactores de fusión son: los aceros ferrítico/martensíticos de activación reducida (RAFM), los RAFM reforzados con dispersión de óxidos (ODS), los aceros ferríticos de baja activación RAF con ODS, las aleaciones de wolframio, las aleaciones de vanadio y los materiales compuestos reforzados con fibras de SiC [20-22]. Cada alternativa presenta problemas específicos relacionados con sus propiedades intrínsecas y limitaciones en las condiciones de operación en los reactores de fusión. En la actualidad, la familia de materiales estructurales más prometedora es la de los aceros RAFM, para los cuales se tiene una gran experiencia en la ruta de fabricación y en su tecnología de soldadura. Su actual ventana de operación se encuentra en el intervalo 350-550 °C. El límite de temperatura inferior se debe a los efectos de la fragilización inducida por irradiación y el límite superior está dado por la fuerte caída en las propiedades mecánicas, especialmente en la fluencia, al aumentar la temperatura. Sin embargo, una diferencia de 200 °C en la temperatura de funcionamiento podría ser suficiente para asegurar una eficiencia aceptable, al menos en los reactores de primera generación, permitiendo así su uso a nivel industrial [23].

Materiales funcionales

Los materiales funcionales jugarán un importante papel en las condiciones de operación de los reactores de fusión [24-25]. Estos incluyen a los materiales para los reproductores de tritio, como óxidos de litio o las aleaciones Pb-Li, a los materiales multiplicadores de neutrones, como el berilio y plomo, así como, a los materiales ópticos y aislantes, como cerámicas y vidrios, muy importantes para los sistemas de calentamiento, diagnosis y sistemas de corriente [26-30].

La irradiación modifica las propiedades de los materiales funcionales, en muchos casos de forma irreversible. Por ejemplo, la irradiación produce excitación electrónica que calienta el material, a altas dosis se producen modificaciones de la microestructura debido a un incremento en la movilidad de vacantes iónicas y atómicas, las cuales dan lugar a cambios dimensionales, en las propiedades mecánicas y en su función. Cuatro cambios en las propiedades por irradiación inducida son motivo de preocupación [24]: conductividad eléctrica, degradación eléctrica, efectos de superficie y fuerza electromotriz inducida por radiación.

En la actualidad no se considera importante el efecto de la irradiación en la resistencia mecánica de los materiales funcionales ya que no desempeñan una función estructural. Sin embargo, las propiedades del material como la retención de tritio, la conductividad térmica y la integridad estructural después de una irradiación de neutrones prolongada, son objeto de numerosos trabajos de investigación [24-25].

Materiales en contacto con el plasma

Los PFM están directamente expuestos al plasma de fusión y tendrán que soportar un alto flujo de calor y de partículas energéticas (0.1-20 MW/m²), altas temperaturas (500-3200 °C), radiación

electromagnética, erosión por sputtering, abrasión y exfoliación, así como altos niveles de irradiación por neutrones y disrupciones. Los problemas fundamentales están relacionados con la captura de hidrógeno, erosión y altas cargas térmicas que estos materiales deberán soportar por tiempos prolongados [31]. Además, selección de materiales en contacto con el plasma está limitada por su capacidad para absorber calor y minimizar la contaminación del plasma.

El wolframio puro y los recubrimientos a base de wolframio son los candidatos principales para la primera pared y el divertor [32-33]. Una alternativa a los materiales con alto punto de fusión podría consistir en el uso de una corriente de líquido metálico como PFM [34]. Las corrientes líquidas soportan altos flujos de calor y permiten, simultáneamente eliminar calor y partículas. Los líquidos considerados son Litio, Galio, Estaño y posiblemente una mezcla Litio-Estaño, pero actualmente no se dispone de la tecnología necesaria para crear amplias paredes estables de metales líquidos que cumplan los requerimientos de un reactor de fusión.

1.4 Introducción al W y a las aleaciones de wolframio

1.4.1 Acerca del W

El wolframio es el elemento químico de número atómico 74, su símbolo es el W. Solidifica en una estructura cristalina tipo cúbica centrada en las caras (BCC). Su nombre proviene de la wolframita, que es una de las formas naturales más comunes en que se encuentra el W, como un mineral mixto entre la ferberita (FeWO_4) y la hübnerita (MnWO_4). En los países de habla inglesa y francesa también es llamado tungsteno (del sueco *tung* que significa piedra pesada), aunque la IUPAC recomienda utilizar el nombre de wolframio¹.

El descubrimiento del wolframio va unido a España, en una época que enlaza con el comienzo de la revolución industrial. En 1779, Peter Woulfe estudió una muestra de wolframita, concluyendo que dicho mineral debía contener un nuevo elemento. En 1781, Carl Wilhelm Scheele y Torbern Bergman sugieren que se puede encontrar un nuevo elemento, a partir del mineral, por reducción del ácido túngstico. En 1783, en España, los hermanos Juan José y Fausto Elhúyar sintetizaron un ácido a partir de la wolframita, del cual, consiguieron aislar el nuevo elemento mediante una reducción con carbón vegetal [35].

1.4.2 Rutas de producción

La materia prima para la obtención de W es la wolframita ($\text{Fe, Mn} \text{)WO}_4$, que contiene cerca de un 60 % de W. Una ruta de producción es la transformación del mineral en WO_3 , que posteriormente es reducido en un horno con H_2 o C para producir polvo de W y CO_2 o H_2O . Otra posible ruta se basa en reacciones químicas para obtener $(\text{NH}_4)_{10}(\text{W}_{12}\text{O}_{41}) + 5\text{H}_2\text{O}$, que es procesado hasta obtener óxido de W, que luego se reduce hasta obtener polvo de W. Una tercera

¹ A pesar de ello, en el mundo de habla inglesa el término más común es "*tungsten (/tʊŋstən/)*", siendo el término "*wolfram (/woʊl-fram/)*" de escaso uso en la actualidad.

vía consiste en extraer W por reducción en H_2 a partir de WF_6 o mediante descomposición pirolítica.

La fabricación de materiales de W o de sus aleaciones se realiza principalmente mediante alguna de las siguientes técnicas: ruta pulvimetalúrgica con sinterización, fundición en vacío y posterior deformación, descomposición química de vapor (CVD) seguida de sinterización mediante la técnica “spark plasma” o moldeo por inyección metálica [36-37].

Debido a la alta temperatura de fusión del W y de sus aleaciones, la técnica de producción más usada es la ruta pulvimetalúrgica con posterior sinterización. El polvo de W se consolida por presión a temperatura ambiente y posteriormente se le realiza un pre-sinterizado a 1300-1600 °C en atmósfera de H_2 , hasta llegar a una densidad relativa de un 60 o 70 %. A continuación el material se sinteriza por spark plasma, calentando hasta $0.9 T_s$ (T_s es la temperatura de solidificación). El material obtenido por esta ruta es frágil y su densidad relativa está por debajo del 95% de la del W masivo. Para incrementar la densidad y aumentar la ductilidad aún más, el material es sometido a diferentes tratamientos termomecánicos como extrusión, forja en rotación o laminación.

El W por fundición en vacío y posterior deformación es un método relativamente reciente. El W producido tiene de esta manera 10 veces menos contenido en oxígeno que el producido por vía pulvimetalúrgica. En el pasado, el wolframio manufacturado por esta vía, debido a su gran tamaño de grano, era frágil y no podía procesarse en láminas. Sin embargo, más recientemente, una aleación W (W-Mo-Y-Ti) designada como W-13I ha sido producida por fusión en vacío seguida de un tratamiento de deformación en frío. La adición de elementos reactivos como Ytrio y Titanio reduce las cantidades de oxígeno libre y carbono, originando una mejora en las propiedades mecánicas [36, 38].

La deposición química de vapor de W (CVD-W) es un método que permite producir una superficie densa de W de más de 10 μm de espesor sobre un sustrato. El CVD-W exhibe una excelente resistencia a la fatiga térmica para flujos térmicos por encima de 20 MW/m², así como una buena resistencia al choque térmico por encima de 20 GW/m², especialmente cuando el W es precalentado a altas temperaturas. El mayor inconveniente para el uso a gran escala de CVD-W son las bajas velocidades de deposición y sus altos costes de fabricación [36, 38]. Además, esta técnica no permite la aplicación del W en entornos donde se vea sometido a una fuerte erosión.

1.4.3 Tratamientos termomecánicos

Un tratamiento termomecánico consiste en deformar el material a temperaturas elevadas comparadas con el punto de fusión del material. La aplicación de un simple tratamiento termomecánico o una serie de ellos pueden producir diferentes cambios en la microestructura del material. Por ejemplo, puede originar una deformación de los granos, un refinamiento del tamaño de grano, un aumento en la densidad de las dislocaciones y/o una homogenización de la distribución de las partículas de segunda-fase. En los materiales frágiles los tratamientos termomecánicos pueden producir una gran mejora en las propiedades mecánicas, en particular, puedan aumentar la resistencia y la ductilidad o disminuir la temperatura de transición dúctil-frágil DBTT. En el caso de los materiales base W, los tratamientos termomecánicos más usados son

laminado, forja y extrusión. Todos estos tratamientos deben realizarse a alta temperatura, muy por encima de la temperatura de transición dúctil-frágil.

1.4.4 Ventajas de los materiales base W

El W junto con el Re, de todos los metales y aleaciones, tiene el punto de fusión más elevado. Su temperatura de fusión es de 3422 °C y el punto de ebullición es de 5930 °C. Además, el W tiene un alto umbral para la energía de pulverización física, por lo que es un material de baja erosión al ser bombardeado con diferentes tipos de partículas. El W puro exhibe alta dureza y una buena capacidad térmica a alta temperatura (11.3 kW/m a 1000 °C). El W también se caracteriza por una alta conductividad térmica y un bajo coeficiente de expansión térmica, por lo que presenta una buena resistencia al choque térmico. Además, tiene una baja solubilidad de H₂, una baja retención de tritio y su activación es baja [34].

Sin embargo, el W puro tiene una baja resistencia a la fractura. La temperatura de transición dúctil-frágil, DBTT, depende fuertemente del método usado en su producción, de los tratamientos térmicos sufridos y del contenido de impurezas. Una de las prioridades para el desarrollo de este material dentro del programa ITER es la disminución de la DBTT; siendo una línea de trabajo seguida en los últimos años la adicción de una fina dispersión de partículas de óxido como ThO₂, La₂O₃ o Y₂O₃ [39]. La dispersión de La₂O₃ y el dopado con Al-K-Si pueden aumentar significativamente la ductilidad, la resistencia mecánica y la temperatura de recristalización (RCT). No obstante, los numerosos trabajos realizados hasta la fecha, muestran que la DBTT no se reduce por esta vía [40-42]. Ahora bien, trabajos recientes realizados con aleaciones de W reforzadas con partículas de Y₂O₃, producidas por una vía pulvimetalúrgica y sinterizadas a alta presión y alta temperatura, muestran cierta ductilidad a 673 K, así como, una remarcable resistencia a la oxidación a altas temperaturas, en comparación con el W puro producido por el mismo procedimiento [43-44].

La mayor parte de los estudios realizados sobre muestras no irradiadas de W y W-1La₂O₃ (WL10), muestran que la DBTT está en el intervalo de temperaturas entre 350 °C y 950 °C. Valores similares para la DBTT se han observado para la aleación W-Mo-Y-Ti designada como W-13I [36]. Todos los trabajos realizados hasta la fecha demuestran que la DBTT en el W y sus aleaciones depende fuertemente de su microestructura.

La irradiación produce daños por desplazamiento de los átomos y también origina cambios en la composición química, lo cual afecta a la DBTT. Se tiene una gran experiencia en el comportamiento del W y sus aleaciones en las condiciones de un reactor de fisión, su alteración química y microestructural le permiten seguir en servicio tras 50 años de exposición a la irradiación. Pero no se conoce cuál será su comportamiento a largo plazo en las condiciones de irradiación de ITER. Se ha demostrado que el W puro tras 5 años de operación en un reactor de fusión como PFM se transformó parcialmente en una aleación de 75% W, 12% Re y 13% O. A esta composición se le denomina fase sigma y está caracterizada por una estructura cristalina compleja con 30 átomos en la celda unidad, que llega a ser termodinámicamente estable y forma precipitados. Esta fase es extremadamente frágil y produce un aumento drástico en la DBTT [45].

Además, la irradiación puede llevar al deterioro de otras propiedades clave como la conductividad térmica o eléctrica.

Además del W y sus aleaciones, los aceros ODS RAFM también deben tenerse en cuenta en el diseño del divertor; como en los prototipos para DEMO del divertor enfriado por He. La unión de materiales de diferente composición, con diferentes coeficientes de expansión térmica, puede dar lugar a un aumento de tensiones y eventualmente, a fenómenos de fluencia y fatiga. Actualmente se está desarrollando la unión entre las losas de W y los materiales de soporte e intercambiadores de calor, siendo una de las propuestas más prometedoras la soldadura mediante “*brazing*” por medio de una lámina de Ti u otro material [46]. La unión se realiza mediante soldadura por “*brazing*” debido a la imposibilidad de la soldadura tradicional directa de W con aceros, cobre u otros materiales que componen el divertor. Por esta razón, las aleaciones de wolframio como W-Ti o W-V podrían facilitar la unión de sus distintos componentes [47-48].

1.4.5 Aplicaciones actuales

Debido a sus excelentes propiedades ya descritas el W puro y sus aleaciones son materiales interesantes para la fabricación de los componentes que trabajen a alta temperatura y alto vacío [33]. Por su buena resistencia a la erosión el wolframio y sus aleaciones se emplean tradicionalmente en interruptores, filamentos o electrodos en bombillas, electrodos para soldadura y materiales de corte. Por su baja expansión térmica se utiliza como material para sellar cristales a alto vacío. El W se usa en ambientes a altas temperatura por su alta dureza y estabilidad geométrica, por ejemplo la aleación W-Re es utilizada como termopar para temperaturas por encima de 2000 °C. Por su alta densidad y alto número atómico Z, es usado en dispositivos de Rayos X y como armadura en componentes nucleares. El carburo de wolframio es un material extraordinariamente duro, por lo que se utiliza en la industria para la manufacturación de componentes de corte, en la minería y tecnología de extracción del petróleo.

1.4.6 Potenciales aplicaciones

El W puro se considera como el material de primera pared más adecuado para su uso en los futuros reactores de fusión. Se prevé utilizarlo como material estructural en la primera pared (PFM) para DEMO (ver Fig. 1.4), [39, 40, 46, 49]. Aunque actualmente estemos en los inicios del desarrollo de DEMO, uno de los diseños conceptuales más avanzados es el del divertor refrigerado por He, con la unidad de extracción de calor a altas temperaturas insertada en el divertor y con pequeñas losetas de W puro que protegerán la estructura. Éstas estarían soldadas a la estructuras tipo dedo frío, que forman parte de la subestructura del sistema de refrigeración, y que se fabricarán con aceros ODS EUROFER (un acero ODS RAFM) o con una nueva generación de aceros de activación reducida.

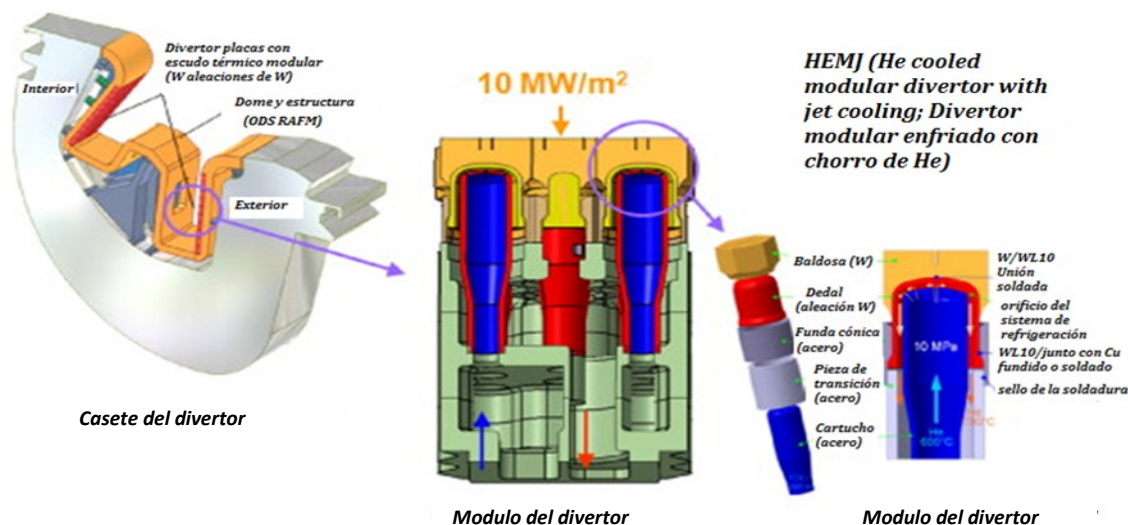


Fig. 1.4 Diseño actual del divertor para el reactor DEMO [49].

1.4.7 Ventana para el trabajo del W

La ventana de trabajo del W en los reactores de fusión vendrá determinada por todos los posibles cambios producidos por la irradiación inducida. Estos cambios incluyen: su fragilización (pérdida de la tenacidad a la fractura, incremento de la DBTT y disminución de la ductilidad), la degradación de la conductividad térmica a bajas temperaturas, la pérdida de resistencia a fluencia y swelling (aumento de volumen) a altas temperaturas. Se ha estimado que la temperatura de trabajo esté en el intervalo entre 900-1300 °C [50].

Por lo tanto las presentes actividades de investigación en la producción y caracterización de los PFM para aplicaciones de fusión tienen por objetivo identificar y/o desarrollar materiales base W, cuya temperatura de trabajo esté dentro del intervalo de temperaturas 900-1300 °C [50-51], manteniendo el carácter de material de activación reducida.

1.5 Materiales comerciales base W

En la Tabla 1.2 se recogen las principales aleaciones de W desarrolladas hasta la fecha. Aunque la aleación W-Re es dúctil a temperatura ambiente y presenta una buena DBTT, lo que permite su procesado a temperatura ambiente, sin embargo la irradiación con neutrones produce una rápida fragilización del material, muy superior a la observada en W puro. Además presenta el problema de la transmutación del Re por los neutrones de alta energía procedentes del plasma. Por ello, junto con el altísimo coste del Re como materia prima², las aleaciones de W-Re no se consideran adecuadas para la fusión nuclear [52-53].

² El precio de mercado del Renio de pureza industrial presenta grandes fluctuaciones, situándose actualmente en torno a 10.000 €/Kg.

	W	W-1%La ₂ O ₃ (WL10)	W-5%Re	W-x%Cu (30%-50% vol.)	W-Ni-Fe (~95 w.t. % W)	W-Ni-Cu (~95 w.t. % W)
Densidad CNPT ³ (g/cm ³)	19.3	18.9	19.4	14.0	18.0	18.0
Coef. de expansión térmica CNPT (10 ⁶ /K)	4.5	4.7	4.5	11.5	5.5	5.2
Cond. térmica / 1000 °C, (W/mK)	145/113	120/98	70/83	300/~220	83/-	108/-
Módulo elástico (GPa)	410	~410	400	218	380	350
Tensión última (Mpa)	1000	900	1100	520	850	680
Módulo de Poisson	0.28	(0.3)	0.3	0.3	~0.3	~0.3
Elongación a tensión. CNPT / 1000°C, %	<0.4/25-30	<0.4/25-30	~1/13	~3/	16/	3/
Calor específico (J/gK)	0.14	0.14	0.14	0.24	0.19	0.18
DBTT (°C)	100~400	~W	50~200	(<RT ⁴)	(<RT)	(<RT)
T. recristal. (°C)	1150-1350	1250-1700	>1500			
T. de fusión (°C)	3410	~W	~3300	1080 (Cu)	~1400	~1050
Máxima temperatura de aplicación (°C)	<3410	~W	(<3300)	<T _{fusion}	<T _{fusion}	<T _{fusion}
Presión de vapor a 2000 °C, (Pa)	1.3*10 ⁻⁷	>W	>W	(Cu)	(Ni)	(Cu)
Sección transversal neutrones térmicos (b)	18.5	(18)	(21.8)	(10.4)	(16.3)	(16.5)
Neutrones de escape (W=1000%)	1.0	~1.0	~1.0	0.5	0.8	0.85
Coste estimado US (\$/Kg)	~150	W + 20%	~400	----	----	----
Maquinabilidad	Alta	Baja	Media	Baja	Baja	Baja
Brazing	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Soldabilidad	No	No	No	No	No	No

Tabla 1.2 Aleaciones de W: Propiedades del W y las aleaciones comerciales desarrolladas hasta la fecha.

³ Condiciones normales de presión y temperatura (abreviado CNPT)

⁴ Temperatura de la sala (Room Temperature)

Tipo de dispersión	Límite elástico	Tensión de rotura	Módulo de Young	Resistencia a la fatiga	Resistencia a la fractura	Resistencia al daño por irradiación
Fina	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Gruesa	↑	↑	↑	↑	↑	▬

Tabla 1.3 Principales efectos conseguidos en un material reforzado con partículas. El uso de una dispersión de partículas gruesas, tiene un efecto muy pequeño en las propiedades de los materiales.

Las aleaciones de W-Cu no son adecuadas debido a su baja temperatura de servicio. Por otra parte las aleaciones de Ni, no pueden utilizarse ni en el diseño de ITER, ni en futuros reactores de fusión. Uno de los parámetros fundamentales es el uso de materiales de baja activación, para evitar la producción de isótopos inestables de larga vida media. El Ni al ser irradiado da lugar a desechos de actividad alta y larga vida.

Tanto el W puro como sus aleaciones comerciales muestran unas propiedades mecánicas modestas, y existe una gran dificultad en el desarrollo de nuevas aleaciones con mejores propiedades. Desde mediados del siglo XX, se han realizado intentos en mejorar la DBTT con escasos o nulos resultados, salvo el desarrollo de las aleaciones de Re ya mencionadas.

El intento de mejorar sus propiedades mediante el refuerzo con una dispersión de óxidos de tamaño micrométrico dio lugar a la aleación comercial WL10 (W-1% w.t. La_2O_3) que presenta una DBTT demasiado alta y en muchos casos una microestructura inhomogénea o texturada. En principio, una buena dispersión de partículas reforzantes permite mejorar las propiedades mecánicas de un material (ver Tabla 1.3). Siguiendo esta línea de investigación, se ha hecho un gran esfuerzo en el estudio de otras partículas de refuerzo mediante dispersión de óxidos (ODS) o carburos micrométricos como La_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , HfC o TiC [13, 25, 41]. El objetivo ha sido obtener un aumento en la resistencia a la fluencia y de la temperatura de recristalización. Sin embargo, no producen una mejora significativa en la DBTT, presentando en algunos casos un endurecimiento o una mejora en la ductilidad, dependiendo del procesado.

Muchos intentos realizados para la obtención de W ODS han dado lugar a materiales con microestructura heterogénea, con textura, o materiales con partículas de refuerzo relativamente grandes, del orden de varias micras, o no distribuidas homogéneamente [42, 47]. Los materiales obtenidos por sinterización y un posterior tratamiento termomecánico, bien mediante forjado, laminado en caliente o trefilado, han mostrado una microestructura inestable en la mayoría de los casos, recristalizando a temperaturas relativamente bajas o bajo dosis reducidas de irradiación con neutrones.

Mediante técnicas de pulvimetalurgia es posible realizar una dispersión homogénea de partículas nanométricas, manteniendo un tamaño de grano pequeño, lo cual, además de producir una mejora en las propiedades mecánicas del material genera una gran densidad de trampas para los defectos puntuales inducidos por irradiación, mejorando así su resistencia a la irradiación. Por ejemplo, el wolframio reforzado con una dispersión de un 0.5 w.t. % TiC nanométrico irradiado

~0.15 dpa con neutrones no presentó endurecimiento, mientras que W puro irradiado bajo las mismas condiciones sí [50].

1.6 Motivaciones y objetivos de la tesis

En este trabajo se han desarrollado nuevos materiales base W para su uso como material estructural de primera pared, PFM, en los futuros reactores de fusión. Los objetivos de la tesis han sido:

- Optimizar los procesos de producción para obtener aleaciones con tamaño de grano nanométrico y así mejorar la ductilidad con respecto al material comercial con tamaño de grano micrométrico.
- Introducir elementos activadores de la sinterización como son el Ti y el V, que den lugar a unas aleaciones más densas y con mejores propiedades mecánicas.
- Uso de materiales reforzados con dispersión de óxidos, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y su resistencia a la radiación.
- De forma adicional, se ha estudiado la resistencia al desgaste de las aleaciones producidas, por su interés para otras aplicaciones además de cómo material PFM en reactores de fusión; como su uso en rodamientos en turbinas o en componentes sometidos a fricción y desgaste.

Los materiales han sido producidos a escala de laboratorio por técnicas pulvimetalúrgicas (PM), incluyendo la aleación mecánica y HIP (Hot Isostatic pressing; compactación isostática en caliente). Se ha analizado su microestructura mediante técnicas de difracción de Rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), difracción de electrones retrodispersados (EBSD). La presencia y distribución de nanopartículas en el material producido se ha estudiado mediante dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS). Además, se han realizado medidas de densidad, microdureza, estudios de tenacidad a la fractura, ensayos a flexión en 4 puntos y desgaste. El estudio completo de las propiedades mecánicas de las aleaciones producidas a altas temperaturas fue realizado en el Departamento de Física de Escuela Superior de Caminos de la UPM y es objeto de dos Tesis paralelas.

El resultado de este trabajo de investigación ha permitido determinar la composición química, las condiciones de producción óptimas y la posible viabilidad de estos materiales como PFM.

El proyecto ha sido posible gracias a la financiación de la Secretaría de Estado de Investigación Desarrollo e Innovación del Gobierno de España (contrato ENE2008-06403-C06-04), de la Comunidad de Madrid a través del proyecto TECHNOFUSION (S2009/ENE-1679) y a la financiación adicional de la asociación EURATOM/CIEMAT (a través del contrato EFDA WP12-MATWWALLOY).

1.7 Bibliografía

- [1] Eurosat, *Energy productions and import*, (2012).
- [2] Paul Tipler and Ralph Llewellyn, *Modern Physics*, 4th edition (2002).
- [3] J.L. Cantrell, T.C. Hender, et al., *A flexible heliac configuration*, J. Nucl. Mat. 5 (1985), 623-628.
- [4] Pick M.A et Jet Team, *The technological achievements and experience at JET*, Fusion Eng. Des. 46 (1999) 291-298,.
- [5] S.J. Zinkle, *Advanced materials for fusion technology*, Fusion Eng. Des. 74 (2005) 31-41.
- [6] E.E. Bloom, J.T. Busby, C.E. Duty, P.J. Maziasz, et al., *Critical questions in materials science and engineering for successful development of fusion power*, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 1-10.
- [7] K. Ehrlich, *The development of structural materials for fusion reactors*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A357 (1999) 595-623.
- [8] S. Tanaka, R. Matera, G. Kalinin, V. Barabash, K. Mohri, *ITER materials R&D data bank*, J. Nucl. Mater. 271-272 (1999) 478-485.
- [9] G. Kalinin, V. Barabash, A. Cardella, J. Dietz, K. Ioki, R. Matera, R.T. Santoro, R. Tivey, *The ITER home teams: Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components*, J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 10-19.
- [10] M. Seki, R. Matera, F. Tavassoli, J. Davis, D. Smith, *ITER and beyond*, J. Nucl. Mater. 271-272 (1999) 569-577.
- [11] S. Paci, M.T. Porfiri, *Analysis of an ex-vessel break in the ITER divertor cooling loop*, Fusion Eng. Des. 81 (2006) 2115-2126.
- [12] K. Ioki et al, *ITER nuclear components preparing for the construction and R&D results*, J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 31-38.
- [13] K. Ioki, V. Barasbash, A. Cardella, et al., *Design and materials selection for ITER first wall/blanket, divertor and vacuum vessel*, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 74-84.
- [14] ITER Joint Central Team, Home Teams R. Aymar, *Present status and future prospect of the ITER project*, J. Nucl. Mater. 258-263, (1998) 56-64.

- [15] J. W. Davis, P. D. Smith, *ITER Materials Properties Handbook*, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1593-1597.
- [16] F. Elio, K. Ioki, P. Barabaschi, L. Bruno, A. Cardella, M. Hechler, T. Kodama, A. Lodato, D. Loesser, D. Lousteau, N. Miki, K. Mohri, R. Parker, R. Raffray, D. Williamson, M. Yamada, W. Daenner, R. Mattas, Y. Strebkov, H. Takatsu, *et al.*, *Engineering design of the ITER blanket and relevant research and development results*, Fusion Eng. Des. 46 (1999) 159-175.
- [17] R. Tivey, T. Ando, A. Antipenkov, V. Barabash, S. Chiochio, G. Federici, C. Ibbott, R. Jakeman, G. Janeschitz, R. Raffray, M. Akiba, I. Mazul, H. Pacher, M. Ulrickson, G. Vieider, *ITER divertor design issues and research and development*, Fusion Eng. Des. 46 (1999) 207-220.
- [18] L. Giancarli, V. Chuyanov, M. Abdou, M. Akiba, B.G. Hong, R. Lässer, C. Pan, Y. Strebkov and the TBWG Team, *Test blanket modules in ITER: an overview on proposed designs and required DEMO-relevant materials*, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 1271-1280.
- [19] S. J. Zinkle, N. M. Ghoniem, *Operating temperature window for fusion reactor structural materials*, Fusion Eng. Des. 51-52 (2000) 55-71.
- [20] R. L. Klueh, D. S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, G.R. Odette, B. van der Schaaf, M. Victoria, *Ferritic/martensitic steels - overview of recent results*, J. N. Mat. 307-311 (2002) 455-465.
- [21] N. Baluc, R. Schäublin, M. Victoria, P. Spätig, *On the potentiality of using ferritic/martensitic steels as structural materials for fusion reactors*, Nucl. Fus. Mat. 44 (2004) 56-61.
- [22] A. A. F. Tavassoli, *Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors - review*, J. Nucl. Mater. 302 (2002) 73-88.
- [23] R. Aymar, International Team, *ITER status, design and materials objectives*, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1-9.
- [24] M. Decreton, T. Shikama, E.R. Hodgson, *Performance of functional materials and components in a fusion reactor: the issue of radiation effects in ceramics and glass materials for diagnostics*, J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 125-132.
- [25] T. Shikama, B. Tsuchiya, E.R. Hodgson, *Effects of neutron irradiation on the properties of functional materials for fusion applications: role of hydrogen in radiation effects on oxide ceramics*, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 995-1002.
- [26] J. G. van der Laan, H. Kawamura, N. Roux, D. Yamaki, *Ceramic breeder research and development: progress and focus*, J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 99-109.
- [27] K. Tsuchiya, M. Nakamichi, A. Kikukawa, Y. Nagao, M. Enoda, T. Osaki, K. Ioki, *In-pile tests of*

- Li₂TiO₃ pebble bed under neutron pulse operation*, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 817-822.
- [28] J. B. J. Hegeman, J. G. van der Laan, H. Kawamura, A. Möslang, I. Kupriyanov, M. Uchida, K. Hayashi, *The HFR petten high dose irradiation programme of beryllium for blanket applications*, Fusion Eng. Des. 75-79 (2005) 769-773.
- [29] K. Munakata, H. Kawamura, M. Uchida, *Kinetics of reaction with water vapour and study of titanium beryllides*, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 1057-1062.
- [30] T. Shikama, S. J. Zinkle, *Long term degradation of electrical insulation of Al₂O₃ under high flux fission reactor irradiation*, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1861-1866.
- [31] H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, ASDEX Upgrade Team, *Materials for the plasma-facing components of fusion reactors*, J. Nucl. Mat. 329-333 (2004) 66-73.
- [32] J. W. Davis, V. R. Barabash, A. Makhankov, L. Plöchl, K.T. Slattey. *Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components*. J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 308-312.
- [33] [1] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, K. Sato, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 43.
- [34] G. Chang-Chun, Z. Zhang-Jian, S. Wei-Ping, Y. Qing-Zhi, Z. Ying-Chun, *Status of R&D fusion materials in institute of nuclear materials in USTB*, Fus. Eng. Des. 85 (2010) 1080-1084.
- [35] E. Jimeno. F. R. Morral, *Metalurgia General [Tomo 1]*, Ed. Reverte, 1982.
- [36] A. Makhankov, V. Barabash, I. Mazul, D. Yoichison, *Performance of the different tungsten grades under fusion relevant power loads*, J. Nucl. Mater., 290–293 (2001), 1117–1122.
- [37] T. R. Anantharaman, *Rapidly solidified metals*. A technology overview, Trans. Tech. Publications, 3 (1987) 66-73.
- [38] I. V. Gorynin, V. A. Ignatov, V. V. Rybin, S. A. Fabritsiev, V. A. Kazakov, V. P. Chakin, V. A. Tsykanov, V.R. Barabash, Y.G. Prokofyev, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 421-425.
- [39] L. V. Boccaccini, E. Diegele, V. Filatov, A. Gervash, R. Giniyatulin, S. Gordeev et al, *Development of a helium-cooled divertor concept: design-related requirements on materials and fabrication technology*, J. Nucl. Mater. 329-333, (2004) 1594-1598.
- [40] P. Norajitra, L. V. Boccaccini, A. Gervash, R. Giniyatulin, N. Holstein, T. Ihli, G. Janeschitz, W. Krauss, et al-, *Development of a helium-cooled divertor: Material choice and technological studies*, J. Nucl. Mater., 367–370 (2007), 1416–1421

- [41] K. Okamoto, N. Saito, T. Asahina, et al., *Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W-La₂O₃*, Mat. Sci. Eng. 237 (1997) 241-249.
- [42] H. Kreuzer, D. Kiener and R. Pippan, M. Faleschini, *Fracture toughness investigations of tungsten alloys and SPD tungsten alloys*, J. Nucl. Mat. 367-370 (2007) 800-805.
- [43] M. A. Auger, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo, R. Pareja M. A. Monge, *Characterization of novel W alloys produced by HIP*, J. Nucl. Mater., 386–388 (2009), 613
- [44] M. V. Aguirre, A. Martin, J. Y. Pastor, J. Llorca, M. A. Monge, R. Pareja, *Mechanical properties of Y₂O₃-doped W–Ti alloys*, J. Nucl. Mat. 404 (2010) 203–209.
- [45] G. A. Cottrell, *Sigma phase formation in irradiated tungsten, tantalum and molybdenum in a fusion power plant*, J. Nucl. Mat. 334 (2004) 166-168.
- [46] P. Norajitra, A. Gervash, R. Giniyatulin, T. Ihli, W. Krauss, R. Kruessmann, V. Kunetsov, A. Makhankov, I. Mazul, and I. Ovchinnikov, *He-cooled divertor for DEMO: experimental verification of the conceptual modular design*, Fus. Eng. Des. vol. 81 (2006) 341-348.
- [47] B. A. Kalin, V. T. Fedotov, O. N. Sevrjukov, A. N. Kalashnikov, A. N. Suchkov, A. Moeslang, M. Rohde, *Development of brazing foils to join monocrystalline tungsten alloys with ODS-EUROFER steel*, J. Nucl. Mater. 367-370 (2007) 1218-1222.
- [48] J. W. Davis, K. T. Slattery, D. E. Driemeyer, M. A. Ulrickson, *Use of tungsten coating on ITER plasma facing components*, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996), 604-608.
- [49] R. Giniyatulin, T. Hiraic, W. Krauss, V. Kuznetsov, I. Mazul, I. Ovchinnikov, et. al, *Current status of He-cooled divertor development for DEMO*, Fus. Eng. Des. 84, (2009) 1429-1443.
- [50] K. Nakamura, S. Suzuki, K. Satoh, M. Araki, K. Yokoyama, M. Dairaku, M. Akiba, *Erosion of CFCs and W at high temperature under high heat flux*, J. Nucl. Mater. 212-215, (1994) 1201-1205.
- [51] J. Boscary, S. Suzuki, K. Nakamura, T. Suzuki, M. Akiba, *Thermal fatigue tests on CVD-W:Cu divertor mock-ups*, Fus. Eng. Des. 39–40 (1998) 537–542.
- [52] H. E. Silney, *Solid lubricant materials for high temperatures-a review*, Tribology Inter. 15 (1992) 303-315.
- [53] M. Schuster, I. Smid, G. Leichtfried, *Material and geometry studies for the A U S T R O N target*, Physica B 234-236 (1997) 1224-1226.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1 Materiales	27
2.2 Procesado de los polvos.	27
2.3 Caracterización de los polvos y los materiales compactados	31
2.4 Propiedades mecánicas.....	38
2.5 Bibliografía	44

2.1 Materiales

Los materiales de W, que se han producido e investigado en el desarrollo del presente trabajo se recogen en la Tabla 2.1. El número que precede al elemento aleante denota el contenido en % en peso. Se ha producido W puro siguiendo las mismas técnicas como material de referencia. En lo sucesivo nos referiremos a ellos como W, W-xLa, W-xY, W-xTi, W-xV, W-xVLa, W-xVY, W-xTiLa (x= 2 ó 4).

W	W-ODS	W-Ti	W-V	W-Ti-ODS	W-V-ODS
W	W-1La ₂ O ₃	W-2Ti	W-2V	W-2Ti-1La ₂ O ₃	W-4V-0.5Y ₂ O ₃
					W-2V-0.5Y ₂ O ₃
	W-1Y ₂ O ₃	W-4Ti	W-4V	W-4Ti-1La ₂ O ₃	W-4V-1La ₂ O ₃

Tabla 2.1 Aleaciones producidas a escala de laboratorio (contenido en % en peso).

2.2 Procesado de los polvos

El W y las aleaciones de W con elementos activadores de la sinterización (Ti, V) y ODS (La₂O₃ e Y₂O₃) se han producido siguiendo una vía pulvimetalúrgica, que ha consistido en: mezclado de los polvos de partida, molido y aleado mecánico de los polvos, enlatado y compresión isostática en caliente, tal y como se indica en la Fig. 2.1.

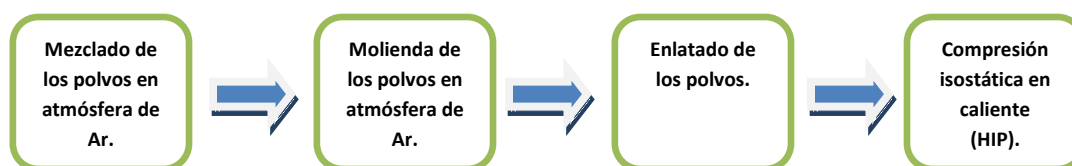


Fig. 2.1 Esquema del procesado del W y sus aleaciones.

Se ha elegido la ruta de producción pulvimetalurgia porque permite realizar una dispersión homogénea de las partículas nanométricas, refinar el tamaño del polvo de partida, alea mecánicamente y reducir el tamaño de grano. Mediante el aleado mecánico es posible obtener un tamaño de grano por debajo de la micra. Se espera que el material obtenido tenga una microestructura submicrométrica y presente una mejora en las propiedades mecánicas y una mayor resistencia a la irradiación.

Los polvos de W, Ti y V fueron adquiridos a Alfa-Aesar, los polvos nanométricos de La₂O₃ e Y₂O₃ fueron suministrados por la compañía Io-Li-Tec y PI-KEM LTD respectivamente.

Polvo	Pureza (w.t. %)	Tamaño de partícula
W	99.9	1-5 μm
Ti	99.5	<110 μm (150 mesh)
V	99.5	<40.5 μm (325 mesh)
La_2O_3	99.9	15-30 nm
Y_2O_3	99.5	15-30 nm

Tabla 2.2 Características de los polvos de partida utilizados en la producción de las aleaciones.

En la Tabla 2.2 se muestran las características de los polvos de partida. En el caso de W, inicialmente se usaron polvos con un tamaño medio de partícula de entre 14 y 40 μm , sin embargo, posteriormente se adquirieron polvos de W con un tamaño de partícula más pequeño, lo que permitió un aleado mecánico más homogéneo y una mayor densificación tras el HIP.

2.2.1 Mezclado de los polvos de partida

La mezcla de los distintos elementos en forma de polvo para obtener una aleación homogénea suele resultar una tarea compleja, sobre todo cuando se tratan de mezclar polvos con tamaños, densidades y morfologías diversas. Mediante el mezclado se pretende obtener una distribución homogénea de los polvos iniciales de partida.

Tanto la mezcla como la manipulación de los polvos deben realizarse en una atmósfera inerte, para evitar la posible contaminación y oxidación del polvo de partida. En nuestro caso la manipulación se realizó en una cámara de guantes bajo atmósfera de Ar. El mezclado de los polvos se realizó en una mezcladora Turbula T2F (ver Fig. 2.2) con los polvos dentro de un contenedor de plástico sellado herméticamente dentro de una cámara de guantes. El tiempo de mezcla de los polvos fue de 4 horas a una velocidad de 60 r.p.m.



Fig. 2.2 TURBULA® Powder Blender: Mezcladora Turbula y detalle del vaso mezclador.

2.2.2 Aleación mecánica

El aleado mecánico permite obtener una buena dispersión de las partículas de refuerzo y el aleado en frío de compuestos de partida, obteniéndose un polvo final con una composición homogénea. Mediante la aleación mecánica se pretenden conseguir los siguientes objetivos:

- Obtener una dispersión homogénea de las distintas fases.
- Reducir y homogeneizar el tamaño de las partículas constituyentes del polvo.
- Alear mecánicamente las distintas fases de partida.

En el proceso de molido hay que considerar numerosos parámetros: material del recipiente y del medio de molienda (normalmente bolas), velocidad de la molienda, la relación peso bolas/material, fracción de llenado del recipiente y tiempo de molido [1].

Para esta investigación se empleó un molino planetario Fritsch Pulverisette 6 como el mostrado en la Fig. 2.3-(a). En un molino planetario, la molienda se realiza gracias al movimiento rotatorio excéntrico de las vasijas. Las bolas suben por la pared interna de los recipientes y son impulsadas contra la pared opuesta de la vasija (Fig. 2.3-(b)). La energía que se produce por el impacto es superior a la que se produce en los molinos de bola convencionales. La energía depende tanto del tamaño y de la masa de las bolas como de los radios de giro ejecutados por el recipiente. Este tipo de molinos de alta energía permiten reducir el tamaño de las partículas a tamaños inferiores a $\sim 1 \mu\text{m}$ [2].

Para minimizar la contaminación del polvo durante el molido, las bolas y las paredes de la vasija de molienda eran de WC.

Antes de proceder a la molienda, las bolas y la vasija fueron contaminadas con wolframio puro mediante una molienda previa. Este procedimiento crea una capa de wolframio, tanto sobre la vasija como en las bolas, minimizando la contaminación del polvo durante la molienda.

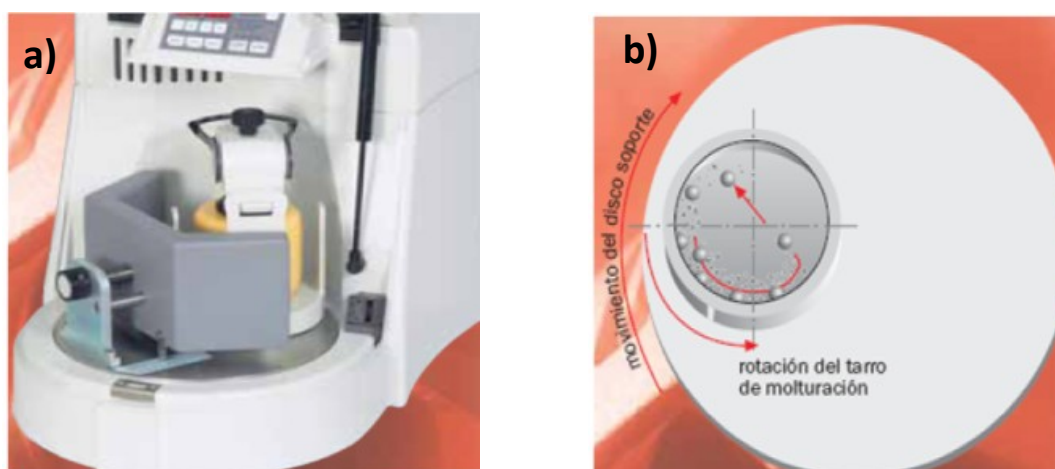


Fig. 2.3 Molino monoplanetario Fritsch, Pulverisette 6. a) Detalle del molino y la vasija. b) Principios de funcionamiento.

El proceso se realizó en atmósfera inerte de Ar de alta pureza. Para evitar el excesivo calentamiento del polvo, la molienda se efectuó mediante la repetición de ciclos consistentes en un molido de 20 minutos seguido de un periodo de 15 minutos de descanso, estando en todo momento el recipiente de molienda refrigerado por aire a presión. El diámetro de las bolas de WC era de 10 mm. La relación peso bolas/polvos fue de 4:3. Para las moliendas realizadas en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6, la velocidad de molienda fue de 400 rpm. El tiempo total de molido fue variable 10, 20 y 30 horas.

2.2.3 Sinterizado mediante prensado isostático en caliente (HIP)

La sinterización del polvo se ha llevado a cabo mediante el prensado isostático en caliente (HIP, del inglés Hot Isostatic Pressing). Consiste en introducir polvo encapsulado, o una pieza con porosidad cerrada, en una cámara y a continuación consolidar el material mediante el efecto de la presión y la temperatura.

Los principales efectos de la presión que mejoran el proceso de consolidación son: el reordenamiento de las partículas, la introducción de una deformación plástica del material y el aumento de los efectos de la tensión superficial que conducen a los procesos de difusión. Este proceso permite obtener en una sola etapa un material homogéneo, de grano fino y uniforme, así como, una densificación nominal $\sim 100\%$. En general los materiales consolidados mediante HIP, comparados con los producidos siguiendo otras técnicas, tienen una mayor dureza, elongación y mayor resistencia a fluencia, así como un tamaño de grano más pequeño [3].

El sistema HIP (Hot Isostatic Pressing) que se ha utilizado en esta investigación es un modelo de American Isostatic Pressing, AIP HP630 (ver Fig. 2.4). Este sistema permite alcanzar temperaturas de $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con presiones de 30000 PSI en un volumen de uno 500 cm^3 .

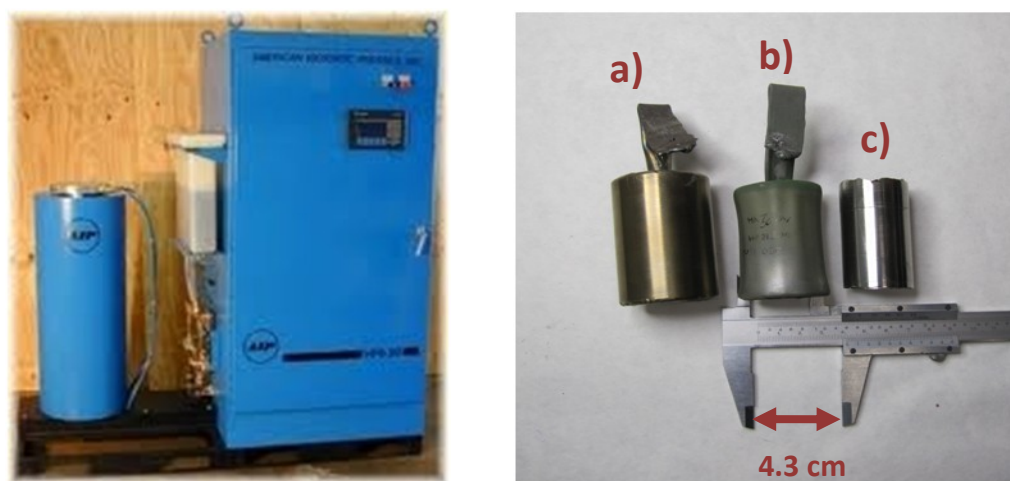


Fig. 2.4 Sistema HIP American Isostatic Pressing AIP HP 630. Latas utilizadas en el proceso a) antes del HIP, b) después del HIP, c) material consolidado que sale de la lata.

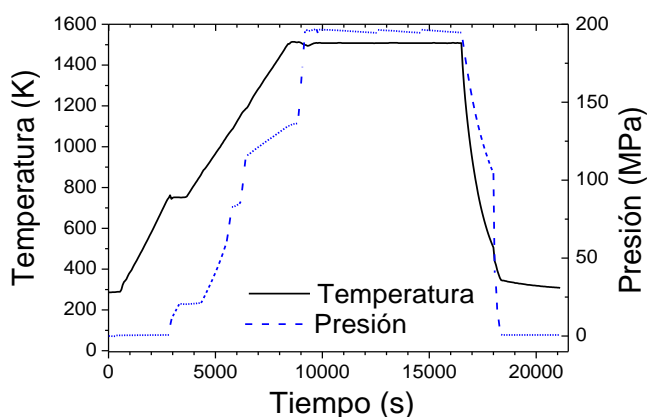


Fig. 2.5 Esquema del proceso sinterizado mediante prensado isostático en caliente del W y sus aleaciones.

Previo al sinterizado, los polvos se introdujeron en un recipiente de acero (acero inoxidable 304L) en el interior de una cámara de guantes, en atmósfera de Ar. Posteriormente se realizó la degasificación de los polvos enlatados, que consistió en un tratamiento en vacío ($<10^{-1}$ Pa), a una temperatura de 673 K, durante 24 horas. Tras este proceso, el recipiente fue cerrado mediante forja y soldadura (ver Fig. 2.4-(b)) [4].

Finalmente se realizó el consolidado por HIP. El ciclo de sinterización se indica en la Fig. 2.5. El polvo se consolidó a 1573 K y a una presión de 195 MPa durante dos horas. Los especímenes obtenidos tras el HIP y una vez sacados del recipiente de acero pueden observarse en la Fig. 2.4-(b)-(c).

2.3 Caracterización de los polvos y los materiales compactados

2.3.1 Difracción de rayos-X

Los materiales fabricados se estudiaron mediante la técnica de difracción de rayos-X, con el fin de establecer las fases presentes en cada material. Los rayos-X son difractados por los planos atómicos de la red cristalina (Fig. 2.6). Los máximos de intensidad de la radiación difractada cumplen la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Siendo n un entero con el orden de difracción, λ la longitud de onda del haz incidente de rayos-X, d_{hkl} el espaciado entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son (hkl) y θ el ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a los planos atómicos (ver Fig. 2.6).

Se ha empleado un difractómetro Philips modelo X'Pert, con cátodo de Cu (K_α del cobre $\lambda_1=1.54056$ Å, $\lambda_2=1.54439$ Å). Los espectros experimentales se analizaron mediante un ajuste de Rietveld, usando el software Fullproff desarrollado por J. Rodríguez-Carvajal [5-6].

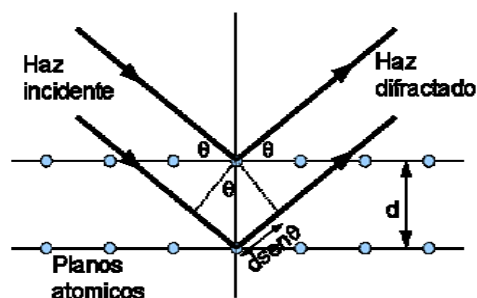


Fig. 2.6 Ley de Bragg para la difracción de rayos-X.

2.3.2 Análisis de la composición química mediante LECO

El contenido de O y C presente en las muestras se ha medido de forma cuantitativa mediante absorción atómica en el rango infrarrojo, utilizando los equipos de LECO TC-500 y CS-200, respectivamente [7-8].

Este método consiste en la fusión de la muestra, que se sitúa en un crisol dentro de una cámara que contiene un electrodo. El proceso comienza con un corto ciclo de purga, la corriente pasa a través del crisol calentando el material por encima de 3000 °C, mientras que un gas inerte fluye alrededor de él. Los gases de la muestra fundida son arrastrados fuera del horno y analizados mediante absorción infrarroja.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Preparación de muestras

El examen de la microestructura de los materiales obtenidos se ha realizado mediante el uso de técnicas metalográficas. La preparación para la observación de la microestructura requiere varios pasos:

- Corte de las muestras.
- Desbaste y pulido.
- Ataque químico o electropulido.

A continuación pasamos a detallar tanto las técnicas utilizadas para la preparación como los sistemas de análisis.

Corte: Una vez separada la lata que contiene el material, el primer paso en la preparación de muestras, es cortar el material en probetas de tamaño adecuado. Para ello, se utilizará una máquina de corte abrasiva o tronzadora (Fig. 2.7-(a)). En nuestro caso la hoja de corte usada ha sido de diamante.

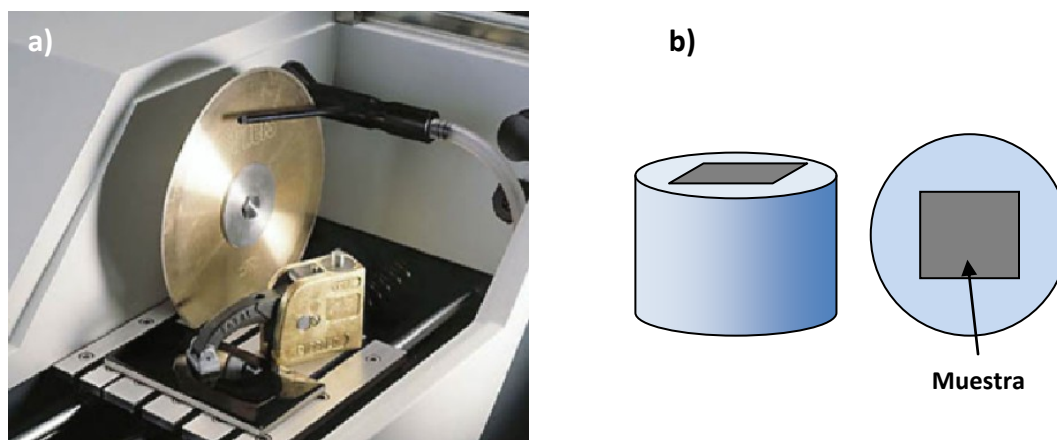


Fig. 2.7 (a) Detalle maquina de corte, (b) muestra tras ser embutida.

En el proceso de corte son importantes diversos parámetros, como la velocidad de giro, el ángulo de ataque y la velocidad de avance. Todo ello para evitar vibraciones o una excesiva carga sobre la hoja de corte que daría lugar a su ruptura. Así mismo, es necesario mantener en todo momento una adecuada refrigeración y lubricación.

Desbaste y pulido: Para proceder al desbaste y pulido de las probetas es conveniente embutirlas en un molde de resina de dimensiones adecuadas o pegarlas en un soporte.

El siguiente paso es la obtención de una superficie perfectamente plana. Primero se procedió al desbaste para eliminar las grandes rugosidades producidas por el corte. A continuación, se utilizaron discos de papel abrasivo de SiC de 400, 600, 800, 1000, 1200 (las unidades se refieren a partículas por mm^2). Este primer pulido se realizó a mano sobre pulidora. A continuación se procedió a un pulido fino en una pulidora automática. Para ello se usaron paños empapados con una solución de alúmina en suspensión de 6, 3 y 1 μm . Por último se realizó un pulido en una suspensión de 50 % de agua destilada y 50 % de suspensión de sílica coloidal comercial de la marca OP-S Suspension/Struers (Fig. 2.8). El resultado final fue una superficie pulida a espejo donde se observan claramente los granos de la microestructura.

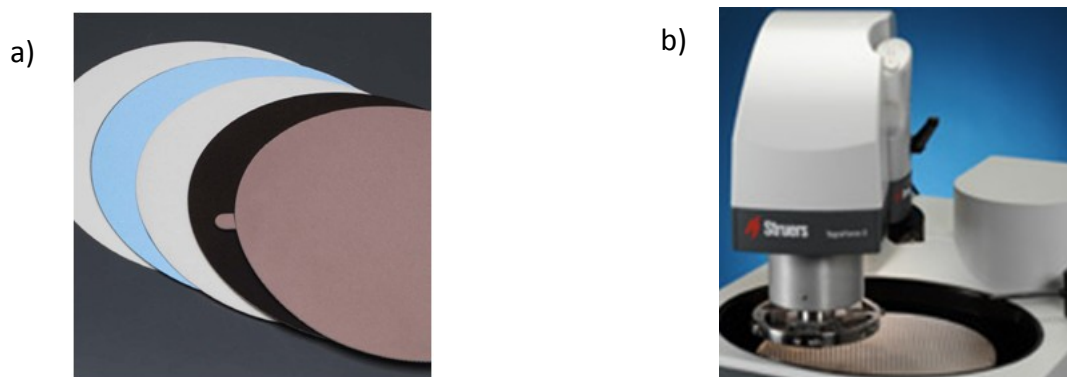


Fig. 2.8 a) Discos abrasivos y paño, b) Pulidora automática.

Técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis microestructural de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, Scanning Electron Microscopy (SEM). La técnica no se detalla en la memoria, ya que se encuentra ampliamente descrita en la bibliografía [9].

Para el análisis microestructural de la muestra mediante SEM hemos utilizado un microscopio Philips XL 30, con filamento de wolframio y con emisión termoiónica, y un microscopio JEOL J8M6500 con filamento de emisión de campo tipo Schottkey: El microscopio Philips XL30 posee un sistema de microanálisis de EDX (Energía dispersiva de rayos-X) que permite identificar los diferentes elementos presentes en las muestras analizadas. El microscopio JEOL J8M6500 tiene un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca. Se utilizó en la mayoría de los casos un voltaje de aceleración de 15-20 kV. En algunos casos se usó un sistema con filtro de energías para obtener un mapa composicional de las muestras.

Los microscopios disponen de dos detectores: uno de electrones retrodispersados (modo BSE: Back-Scattered Electrons) y otro de electrones secundarios (modo SE: Secondary Electrons). El primero nos permite visualizar zonas con diferente contraste en función del número atómico promedio de la fase observada. Mediante el segundo detector, de electrones secundarios, se puede obtener una visión de la morfología de la muestra. En algún caso fue necesario realizar un ataque químico para revelar la microestructura.

2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Preparación de muestras

Para poder observar una muestra en un microscopio de transmisión, ésta debe ser transparente a los electrones. Para ello es necesario adelgazar las muestras. Las técnicas utilizadas fueron: electropulido, ion milling y haz de iones focalizado (FIB).

Electropulido: Esta técnica consiste en adelgazar la muestra electroquímicamente. Para poder llevar a cabo el pulido electroquímico es necesario que la muestra tenga un espesor del orden de 100 μm . Inicialmente, las muestras se han preparado mediante desbastado hasta un espesor de $\sim 300 \mu\text{m}$. A continuación se prepararon discos de 3 mm de diámetro mediante una máquina de corte, (low damage spark erosion machine) [10]. El siguiente paso fue pulir los discos hasta un espesor $\sim 100 \mu\text{m}$. Por último se realizó un electropulido hasta conseguir una muestra delgada. Esto se realizó en una máquina TenuPol-5 (Struers), usando un electrolito de base metanol que contenía 12.5 % de H_2O_2 y 2 % de HF (porcentaje en volumen). El electropulido se llevó a cabo a -40°C y 8 V durante unos 25 minutos.

Ion milling: Esta técnica consiste en adelgazar las muestras mediante bombardeo con un haz de iones. Las probetas se introducen en un soporte circular de 3 mm de diámetro y un grosor de 120 μm , para a continuación estar expuestas a un haz de iones en las condiciones adecuadas; en nuestro caso: ángulo de incidencia de $\phi=6^\circ$, un voltaje de $V=7 \text{ kV}$ y una corriente de $I=2.6 \text{ mA}$.

Haz de iones focalizado (FIB): Esta técnica también consiste en adelgazar la muestra mediante bombardeo iónico. El proceso se lleva a cabo en un SEM por lo que es posible escoger la zona de interés de la probeta de la que se quiere extraer la muestra para su análisis en un microscopio TEM. El haz de iones está formado por iones de Ga^{2+} .

Técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El W y sus aleaciones se han analizado en los microscopios de transmisión Philips Tecnai 20 FEG y Philips CM 20, equipados con un sistema de microanálisis de rayos X y STEM. El voltaje empleado ha sido 200 KV. Las técnicas utilizadas de microscopía electrónica de transmisión se encuentran extensamente descritas en la literatura y no se detallan en la memoria [11-12].

2.3.5 Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)

La topología de diversas aleaciones de W se ha estudiado mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés Atomic Force Microscope) de la marca Digital Instruments. Este es un instrumento mecano óptico capaz de detectar fuerzas del orden de 10^{-12} N. Además es capaz de registrar la topografía de la muestra de forma continua, mediante una sonda en forma de punta afilada de estructura cónica o piramidal. La sonda va acoplada a una palanca microscópica muy flexible, que se desplaza sobre la superficie de la muestra. La técnica se encuentra ampliamente descrita y no se detalla en la memoria [13].

2.3.6 Medidas del tamaño de partícula mediante laser light scattering

La técnica de Laser Light Scattering es una técnica basada en la alteración en la dirección y la intensidad de un haz de luz al ser dispersada por un objeto, combinando los efectos de reflexión, refracción y difracción (sin absorción):

$$\text{Dispersión} = \text{reflexión} + \text{refracción} + \text{difracción}$$

Esta técnica permite determinar la distribución de tamaño de partículas de una pequeña cantidad de polvo. Se ha utilizado un sistema Malvern-2000, en él se introduce una suspensión acuosa del material pulverulento en una cantidad que no llega al gramo para el caso del W [14].

2.3.7 Medidas de distribución de grano

El estudio de la distribución del tamaño de grano de las aleaciones se llevó a cabo mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). En algunos casos, fue necesario,

para el revelado de la microestructura de los borde de grano el ataque químico utilizando los reactivos de Murakami y Kroll.

El tamaño de grano y su distribución se midió utilizando el sistema de análisis Omnimet Enterprise, de acuerdo con la norma ASTM E112 [15]. El tamaño de grano medio, D_{50} , fue determinado al 50 % acumulado de la distribución, para aproximadamente una medida de ~ 1000 granos. El tamaño de grano D fue calculado a partir de las medias del área de los granos, asumiendo morfología de grano esférico, mediante la expresión:

$$D = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (2.2)$$

El parámetro A denota el área del grano.

2.3.8 Dispersión de neutrones a bajo ángulo SANS

La técnica de dispersión de neutrones a bajo ángulo SANS (Small-Angle Neutron Scattering) es usada para el estudio de la morfología y distribución de tamaños de partículas dispersas en un medio homogéneo. La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de neutrones sobre una muestra y medir el número de neutrones dispersados en función del ángulo de dispersión (~ 0.5 a 10°).

Los neutrones no tienen una carga eléctrica por lo que penetran fácilmente dentro del material. Esto facilita la realización de experiencias de difracción en diferentes condiciones de temperatura, presión o bajo un campo magnético. Los neutrones tienen un momento magnético asociado a su spin $\frac{1}{2}$, por lo que pueden interactuar con los momentos magnéticos de los átomos.

La ventaja de la técnica SANS frente a la microscopía electrónica es que mediante SANS se obtiene una información promediada de todo el volumen de la muestra. Mediante microscopía electrónica sólo se analiza una pequeña región de la muestra.

El experimento de SANS fue llevado a cabo en el reactor de investigación FRM II en Garching (Alemania). Los datos experimentales de W-La y W-Y fueron tomados en el difractómetro KWS-1 con una longitud de onda para los neutrones de 7 \AA y unas distancias de probeta-detector de 2, 8 y 20 m. Las medidas de SANS para el W se realizaron en el difractómetro KWS-2 con unas longitudes de onda de 3.5, 7.6 y 19.6 \AA y unas distancias de probeta-detector de 2, 8 y 20 m respectivamente. Estas condiciones experimentales corresponden con un ángulo de dispersión de 0.06 - 4.5° . Éstas permitieron tener acceso a un rango de Q entre 0.002 y 0.14 \AA^{-1} , lo cual posibilita obtener información sobre los centros de dispersión con un tamaño desde 5 a 310 nm. El valor de la sección eficaz $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Omega}$ fue corregido siguiendo el procedimiento estándar. Para ello se tuvo en cuenta el fondo continuo y la eficiencia del detector. La calibración se realizó mediante una muestra de Plexiglás. Las curvas de sección eficaz $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Omega}$, versus transferencia de momento Q se ajustaron siguiendo el modelo propuesto por Beaucage [16-18].

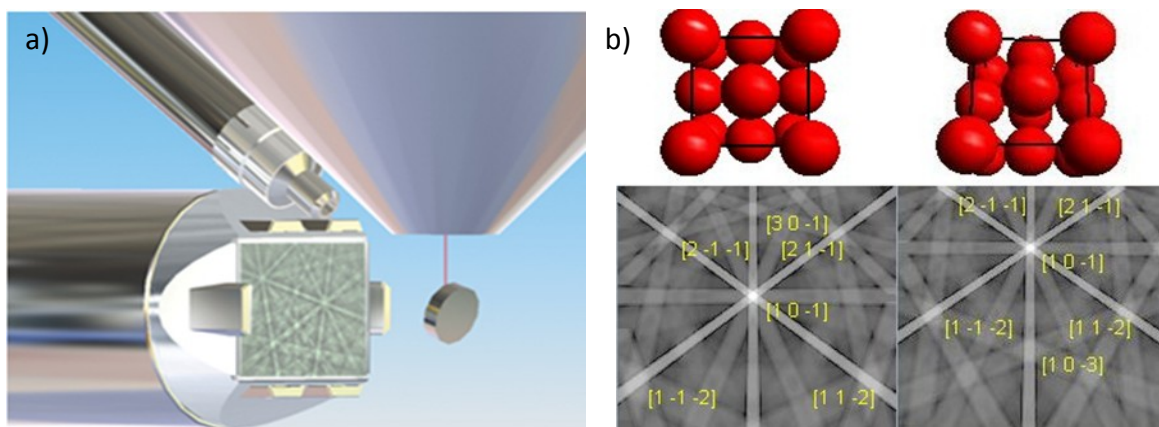


Fig. 2.9 a) Dispositivo de medida EBSD, b) Patrones EBSD para dos orientaciones.

2.3.9 Medidas de microtextura por EBSD

El análisis de las superficies de fractura de los ensayos de flexión en 4 puntos y las medidas de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) fueron realizados mediante un microscopio de barrido del tipo JEOL 6300 del departamento de materiales de la Universidad de Oxford (Reino Unido).

En un microscopio electrónico de barrido, el haz incidente interactúa con la muestra produciendo diferentes efectos. La interacción del haz con los planos cristalográficos origina un patrón de difracción que consiste en pares de líneas paralelas que se cruzan en varios puntos. Cada par de líneas, conocidas como “líneas de Kikuchi”, representan un plano en el cristal y su separación es inversamente proporcional al espaciado interplanar. La intersección de las líneas de Kikuchi se corresponde con una dirección cristalográfica (Fig. 2.9).

A partir del patrón de las líneas de Kikuchi originado en un punto de la muestra, es posible obtener el ángulo entre planos, el eje de zona y el parámetro de red del cristal. De esta forma es posible obtener la orientación de cada grano. Esta técnica tiene una resolución de unos pocos nanómetros¹, siendo posible discriminar la orientación de granos con tamaños del orden 10 nm en situaciones óptimas [19].

El microscopio utilizado JEOL JSM 6300, permite realizar mapas con tamaño de grano por debajo de la micra. Con el fin de obtener una mejor resolución para cada muestra se establecieron las condiciones de trabajo óptimas mediante el software de datos OIM DC 6.0. Los datos obtenidos se analizaron mediante el código MTEX [20].

¹Cuando se utiliza un microscopio SEM la resolución máxima actual es del orden de 0.05 μm . Los 10 nm corresponden al uso de un TEM.

2.4 Propiedades mecánicas

2.4.1 Densidad

La densidad del material consolidado se ha determinado mediante picnometría de He, empleando el equipo Ultrapycnometro 1000 (Quantrachrome) [21].

El grado de densificación se ha estimado mediante el cociente entre la densidad experimental (ρ_{exp}) y la teórica calculada (ρ_{th}). Este último valor se obtiene a partir de la densidad de cada uno de los componentes de la aleación aplicando la regla de las mezclas. En el caso de que la aleación esté formada por dos componentes A y B de densidades ρ_A y ρ_B , respectivamente, la densidad teórica de la aleación A-xB (x w.t. %) viene dada por la expresión:

$$\rho = \frac{100 \cdot \rho_A \cdot \rho_B}{(100-x)\rho_B + x\rho_A} \quad (2.3)$$

Si la aleación está formada por tres componentes A, B y C cuyas densidades son ρ_A , ρ_B y ρ_C , respectivamente, la densidad teórica de la aleación A-xB-yC (x, y w.t. %) es:

$$\rho = \frac{100 \cdot \rho_A \cdot \rho_B \cdot \rho_C}{(100-x-y)\rho_B\rho_C + x\rho_A\rho_C + y\rho_A\rho_B} \quad (2.4)$$

Los valores de las densidades teóricas que se han utilizado para los cálculos: $\rho_W = 19.25 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Ti} = 4.51 \text{ g/cm}^3$, $\rho_V = 6.11 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{La2O3} = 5.96 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Y2O3} = 5.03 \text{ g/cm}^3$.

2.4.2 Microdureza

Una vez consolidados los materiales se ha medido su microdureza Vickers. Para ello se ha hecho uso de un microdurómetro modelo FM-100e aplicando una carga de 2.943 N, durante 20 s. El valor de la microdureza para cada muestra se obtuvo promediando 10 medidas. Para tener más precisión a la hora de medir los diámetros de la huella dejada por la punta, éstas se midieron utilizando un microscopio óptico. El valor de la microdureza HV se obtiene de modo inmediato a partir de la ecuación (2.5) [22].

$$HV = 1.854 \cdot \frac{P}{d_1 \cdot d_2} \quad (2.5)$$

Donde d_1 y d_2 son las longitudes de las diagonales expresadas en mm, y P es la carga aplicada expresada en kgf. Con el fin de correlacionar la microdureza con la tensión en los ensayos a flexión, el valor de la microdureza se ha expresado en MPa.

Además se ha realizado un estudio de la dependencia de la dureza con la carga entre 0.098 y 9.8 N, para determinar la posible influencia de la formación de óxidos superficiales.

2.4.3 Flexión en 4 puntos y tenacidad a la fractura

Se han realizado ensayos de flexión de las aleaciones W-2V y W-2VY en el departamento de materiales de la Universidad de Oxford (Reino Unido). Los ensayos se realizaron sobre probetas cortadas mediante electroerosión con unas dimensiones de $1 \times 1 \times 11 \text{ mm}^3$ (ver Fig. 2.10). Seguidamente, las probetas se prepararon utilizando técnicas metalográficas hasta llegar a un pulido fino con una suspensión de diamante de $1 \mu\text{m}$. Las dimensiones finales de las probetas se midieron mediante calibre con una precisión de $\pm 1 \mu\text{m}$.

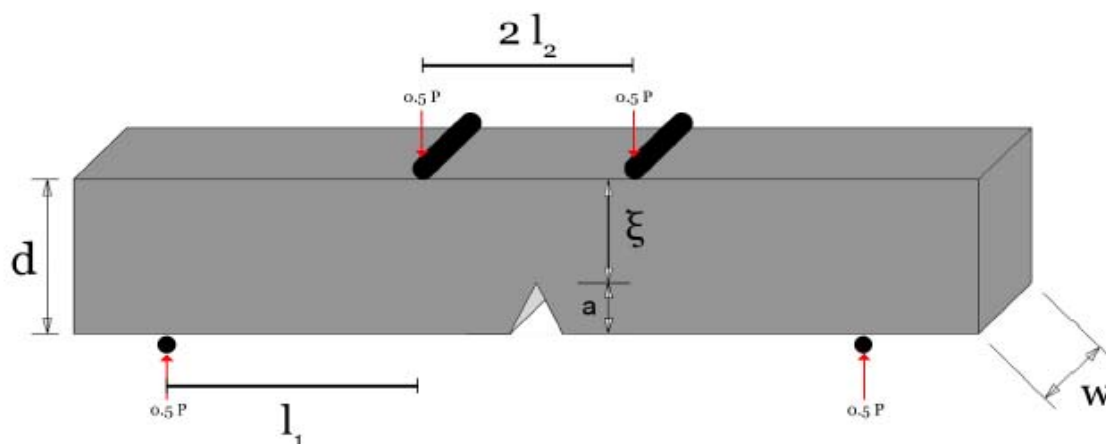


Fig. 2.10 Configuración y parámetros de una probeta entallada para ensayo a flexión en 4 puntos [23].

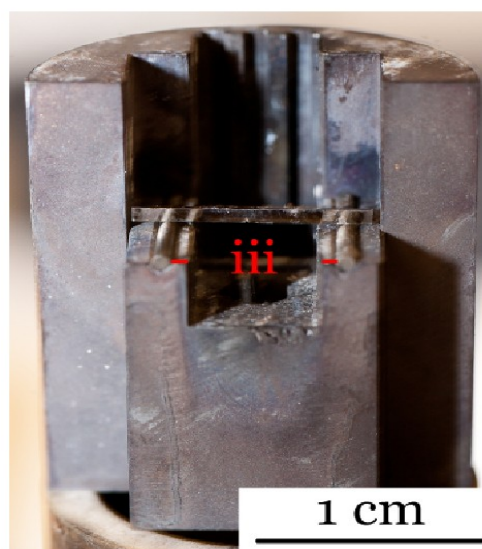
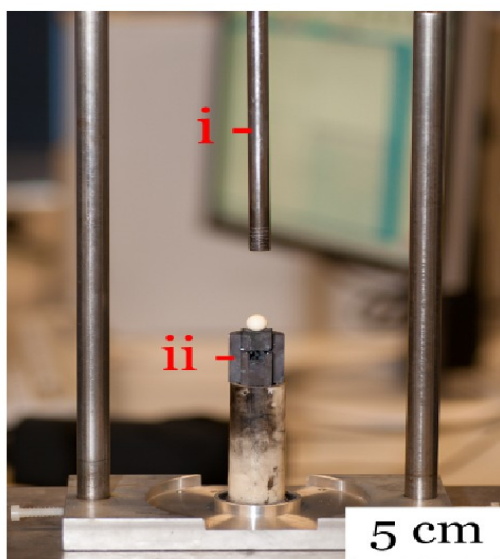


Fig. 2.11 Máquina de ensayo (izquierda) y matriz de ensayos (derecha) usada para los ensayos de flexión en 4 puntos [23].

Para determinar el valor de la tenacidad a fractura, se realiza una entalla en la probeta, de unos 30 μm de profundidad, antes del ensayo [23]. La entalla se realizó aproximando a la probeta una hoja de metal, que funciona como electrodo y provoca una diferencia de tensión eléctrica hasta producir una descarga en la muestra (low damage spark erosion machine [14]).

Los ensayos se realizaron en una máquina servohidráulica de la marca Instron (Fig. 2.11). La máquina consiste en un actuador (i) que tiene una célula de carga en su parte superior. El actuador se mueve hacia abajo, produciendo una fuerza de compresión sobre la matriz de molibdeno (ii). La probeta se asienta en los rodillos de molibdeno (iii) dentro de la matriz, con la entalla hacia abajo para disminuir los errores en la medida de la tensión. El movimiento hacia abajo del actuador produce una flexión en 4 puntos de la probeta. Durante el ensayo la matriz se mantiene dentro de un tubo de cuarzo, en el interior de un horno, y se sella de tal forma que pueda realizarse el ensayo a alta temperatura, entre 200 y 900 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de Argón.

Cálculo de las curvas tensión-deformación

Los ensayos de flexión permitieron obtener las curvas de tensión-deformación. Por las características del dispositivo experimental los valores de carga y desplazamiento se obtuvieron de forma automática. No obstante, los datos correspondientes a la tensión y deformación se calcularon a partir del desplazamiento del actuador.

La máxima deformación, en la región de la entalla, para una probeta rectangular de sección cuadrada [24], viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{3dD}{2l_1(l_1+3l_2)} \quad (2.6)$$

donde d es la altura de la probeta, D es el desplazamiento del actuador, l_1 es la distancia entre los rodillos interno y externo, y $2l_2$ es la distancia entre los rodillos internos (ver Fig. 2.10).

La tensión máxima en la superficie de la probeta es:

$$\sigma = \frac{3Pl_1}{wd^2} \quad (2.7)$$

donde P es la carga total aplicada en la probeta y w es el espesor de la misma.

Cuando se obtuvieron las curvas de tensión deformación siguiendo este procedimiento, se observó que los valores obtenidos no eran satisfactorios. Por un lado los módulos de Young calculados eran mucho menores (~ 120 GPa) que los que deberían obtenerse según la literatura, ~ 411 GPa [25]. Por otro lado en las curvas se observó un aparente cambio de la rigidez con la temperatura.

Los bajos valores para el módulo de Young aparente son en gran medida debidos a dos factores. El primero y más importante, la inconsistencia entre las medidas de las dimensiones de la probeta y el valor real de la profundidad de la entalla. Aunque la máquina de descarga estaba regulada para una profundidad de 30 μm , al examinar las superficies de fractura, se observó que la profundidad de entalla media era de 121 μm , cuatro veces mayor. Además, las medidas de la profundidad de probeta (d) usando el calibre tendrían un valor de un 15-20 % menor que el valor

real, y por lo tanto los valores calculados de la tensión varían con respecto a la tensión experimentada por la probeta.

Segundo, los cálculos asumen una matriz de ensayos indeformable mientras que en realidad existe deformación elástica, por lo que el desplazamiento de la máquina no se corresponde con la deformación de la probeta. En experimentos de calibración, la rigidez de la matriz de ensayo se calculó dando un valor de $4.24 \times 10^5 \text{ Nm}^{-1}$ [26]. Además, se calibraron los valores dados por la célula de carga usando cargas calibradas. Estas correcciones se tuvieron en cuenta en los resultados finales de las curvas tensión-deformación y en el coeficiente de fractura.

Tenacidad a la fractura

La medida de la tenacidad a la fractura en deformación plana y que rompe en modo I K_{IC} es sólo válida cuando los mecanismos de fractura son elásticos (MFEL); esta no es válida cuando aparece alguna deformación plástica durante la fractura. A partir de las curvas carga-desplazamiento y para una probeta con una entalla en el medio, ensayada a flexión en 4 puntos, K viene dada por la expresión [27]:

$$K = \frac{3P(l_1 - l_2)\Gamma_M \sqrt{a}}{2wd^2} \quad (2.8)$$

Donde P es la carga aplicada, l_1 y l_2 son las distancias interior y exterior respectivamente entre los rodillos de apoyo, d y w son las longitudes de los lados de la sección transversal y a la longitud de la entalla (ver Fig. 2.10).

$$\Gamma_M = 1.99 - 2.47 \left(\frac{a}{d}\right) + 12.94 \left(\frac{a}{d}\right)^2 - 23.17 \left(\frac{a}{d}\right)^3 + 24.80 \left(\frac{a}{d}\right)^4 \quad (2.9)$$

Para el cálculo de ν se ha tenido en cuenta la relación entre el módulo de cizalladura y el módulo de Young para materiales isótropos lineales $E = \frac{G}{2(1+\nu)} = 374 \text{ MPa}$. Para estas aleaciones $G = 147 \text{ GPa}$, luego $\nu = 0.272$ [28].

2.4.4 Desgaste

La tribología puede definirse como: “la ciencia y la tecnología de la interacción entre superficies en movimiento relativo” [29].

Existe un gran número de técnicas experimentales para su estudio, pero la metodología general consiste en aplicar una fuerza controlada a un material al tiempo que uno se mueve con respecto al otro. Esta técnica permite estudiar el coeficiente de fricción y los cambios experimentados por la superficie del material.

Los parámetros que se estudian son la pérdida de volumen, la rugosidad, los cambios químicos experimentados, los cambios morfológicos superficiales, la aparición de grietas, la formación de óxidos o nuevos compuestos y los coeficientes de rozamiento y desgaste.

El método utilizado para el estudio del coeficiente de rozamiento y la resistencia al desgaste es el denominado pin-on-disk (Fig.2.12). El equipo que se ha utilizado es de la marca MicroTest y consiste en un plato giratorio, sobre el que se coloca el material a ensayar en posición horizontal y paralelo a la superficie del disco. La carga es aplicada mediante un brazo que acaba en un punzón, donde se coloca una bola fija (pin) que es el elemento que desgasta o erosiona la superficie de la muestra. En nuestro caso la bola era de alúmina Al_2O_3 con un diámetro de 3 mm. La velocidad de giro del plato soporte de la muestra se ha mantenido constante durante el ensayo, así como la posición del brazo de carga fija-pivotante. Durante el ensayo se han registrado automáticamente la velocidad, el recorrido y la carga aplicada. Estos datos permiten obtener la fuerza y el coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida por el *pin* en la muestra. El software utilizado para la adquisición y análisis de los datos ha sido el MT4002 de MicroTest.



Fig.2.12 Equipo de ensayo de desgaste pin-on-disk utilizado en los ensayos.

Análisis del desgaste

En los ensayos de desgaste de pin-on-disk los parámetros del ensayo son: la carga aplicada, el diámetro de la trayectoria, la velocidad de giro y el recorrido total. Además hay que tener en cuenta la geometría y características fisicoquímicas del *pin*. Los valores elegidos para el estudio del W y las aleaciones de W han sido:

- Cargas de 3, 10, 20 y 30 N.
- Velocidad de ensayo de 375 rpm sobre una trayectoria circular de 1.5 mm de radio de giro, lo cual da lugar a una velocidad relativa entre las superficies en contacto de 58.9 mm/s. El recorrido total del ensayo es de 100 metros.

- Las condiciones de temperatura y humedad corresponden a las ambientales: 21 °C y una humedad relativa de aproximadamente 50 %.
- El *pin* era una esfera de 3 mm de radio de alúmina.

El desgaste se puede medir a través de la pérdida de masa de la probeta, o del volumen de material extraído de la probeta. El desgaste origina normalmente una pérdida sustancial de material que suele describirse cuantitativamente mediante el cambio de masa¹. Para evaluar la pérdida en masa, se pesa la probeta antes y después del ensayo. Aunque la pérdida de masa es un parámetro muy usado para ensayos de grandes piezas, puede inducir a errores importantes si hay formación de óxidos en la superficie de las muestras, especialmente para muestras pequeñas.

Una alternativa a la medida de desgaste mediante la pérdida de masa es la medida de los cambios dimensionales experimentados por la muestra para estimar el volumen del material extraído por desgaste. En los ensayos puede determinarse la pérdida de volumen de la muestra, midiendo por microscopia óptica las dimensiones del surco que ha dejado el pin durante el ensayo y aplicando la Norma G 99-95^a. El volumen erosionado V , y su incertidumbre ΔV , están dados por las ecuaciones:

$$V = \frac{\pi r_t}{6 r_b} w^3 \quad (2.10)$$

$$\Delta V \approx \frac{\pi}{6 r_b} [w^3 \Delta r_t + 3 r_t w^2 \Delta w] \quad (2.11)$$

Siendo:

r_t el radio de la trayectoria en *mm*.

w la anchura del surco medido en el microscopio óptico (en *mm*).

r_b el radio de la punta utilizada en el ensayo ($r_b=1.5$ *mm*)

V el volumen erosionado en el ensayo, en *mm*³

El volumen erosionado por unidad de distancia recorrida Q sería $\frac{V}{s}$, que da lugar a:

$$Q = \frac{V}{s} = \frac{KF}{H} \quad (2.12)$$

¹ En los ensayos de desgaste en que uno de los materiales es dúctil puede producirse un aumento de masa en uno de los cuerpos en contacto por transferencia de masa entre las superficies. Este no es el caso de nuestros materiales al ser tanto el pin de alúmina como las aleaciones de W ensayadas materiales duros. Además, en materiales propensos a la formación de óxidos éstos pueden dar lugar a errores en la interpretación de las variaciones de masa debidas al desgaste.

El valor del coeficiente dimensional del desgaste $k = \frac{K}{H}$ (mm³/Nm) y su incertidumbre Δk vienen dados por:

$$k = \frac{V}{Fs} \quad (2.13)$$

$$\Delta k = \frac{\Delta V}{Fs} + \frac{V\Delta s}{Fs^2} \quad (2.14)$$

$$\Delta K = \left| \frac{1}{H} \right| \Delta k + \left| \frac{-k}{H^2} \right| \Delta H \quad (2.15)$$

$$\Delta Q = \left| \frac{1}{s} \right| \Delta V + \left| \frac{-V}{s^2} \right| \Delta s \quad (2.16)$$

Siendo s es la distancia recorrida en metros, F la fuerza en N y H la dureza en Pascales.

Los valores de r , s y F se han medido con incertidumbres de $\Delta r = 0,05$ mm, $\Delta s = 0,01$ m y $\Delta F = 0,001$ N. En el caso de w , su incertidumbre Δw se determina a partir de la dispersión cuadrática media de 10 medidas independientes por cada ensayo.

Además del volumen desgastado, la velocidad y la constante de desgaste, se ha determinado el coeficiente de rozamiento del material, mediante el software MT4002. Las huellas de desgaste se han observado mediante microscopía SEM y la composición del material desgastado se ha estudiado mediante microanálisis EDS de Rayos-X.

2.5 Bibliografía

- [1] S. Suryanarayan, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Mats. Science 46 (2001) 1-184.
- [2] M. Baricco, J. Non-Crystalline Solids, (1993) 155-156.
- [3] C. Suriyanarayana, *Non equilibrium processing of materials*, Ed.Pergamon, (1999) 1-438.
- [4] L. Velea, *Contribution to the Production and Characterization of W-Y, W-Yttria and W-TiC Materials for Fusion Reactors*, no. Thesis 4995, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2011).
- [5] J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Physica B, 192 (1993) 55-69.
- [6] A. K. Cheetham, *The Rietvel Method*, Ed. R. A. Young Oxford University Press, (1993) 1-276.

- [7] LECO Corporation, *Inorganic Application Note. Oxygen and Nitrogen in Nitride Material* (2003) 1-4.
- [8] LECO Corporation, *Carbon and Sulfur Determination*, (2003) 1-5.
- [9] R. Pareja, C. Ballesteros, R. Gonzalez, *Microscopia electrónica*, Ed. Eudema, (1991) 1-145.
- [10] Servomat SMD, *Low damage spark erosion machining*, Met. Crys. and Oxides LTD (2010) 1-6.
- [11] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Ed. Macmillan (1975).
- [12] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*, Ed. Plenum Press (1996).
- [13] W. Richard Bowen, *Atomic force microscopy in process engineering : introduction to AFM for improved processes and products*, Ed. Butterworths (2009).
- [14] Malvern Instrument limited, *Malvern Solutions*, (2011) 1-3.
- [15] ASTM E-112-96, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, Annual Book of ASTM Standards (1996).
- [16] G. Beaucage, *Aproximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering*, J. Appl. Cryst.28 (1995) 717-728.
- [17] G. Beaucage, *Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension*, J. Appl. Cryst, 29 (1996) 134-146.
- [18] H. K. Kammler, S. E. Pratsinis G. Beaucage, *Particle size distributions from small-angle scattering using global functions*, J. Appl. Cryst, 37 (2004) 525-535.
- [19] R.A Schwarzer, *Automated Crystal Lattice Orientation Measurement. Using a Computer-controlled SEM*, Micron 28 (1997) 249-265.
- [20] F.Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, *Grain detection from 2d and 3d EBSD data - Specification of the MTEX algorithm*, Ultramicroscopy 111 (2011) 1720-1733.
- [21] J. Alonso Rodríguez, *Propiedades físicas: densidad y porosidad*, Universidad de Oviedo (2006) 1-5
- [22] G.F. Vander Voort, *Metallography: Principles and practice*, Ed. ASM International (1999).
- [23] D. Armstrong, J. Gibson, *Tungsten For Fusion Power Applications*, Thesis Oxford Materials department (2011).

- [24] B. Hammant, *The use of 4-point loading test to determine mechanical properties*; Composites 2 (4) (1971) 246.
- [25] S. Drewsbury, *Gum metal-plasticity without dislocations*, Oxford Mat. Department (2008).
- [26] E. Lassner and W. Schubert, *tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*, Kluwer Academic/ Plenum Publisher (1999).
- [27] H. Iizuka Tanaka, *Fracture toughness measurement with fatigue-precracked single edge-notched beam specimens of WC-Co hard*; Journal of Materials Science, 28 (1991) 4394-4398.
- [28] R. W. Hertzberg, *Deformation and fracture mechanism of engineering materials*, Ed. John Wiley and sons (1996).
- [29] I. M. Hutchings, *Tribology*, Ed. British Library, (1992).
- [30] S. C. Cifuentes Cuéllar, Pablo Perez Zubiaur, *Influencia del procesado y las adiciones de Itria en el comportamiento frente a la oxidación del Wolframio*, Trabajo de master CENIM (2010).
- [31] P. J. Haines et al, *Thermal Methods of analysis: principles, applications and methods*, Ed. Blakie Academic and Profesional (1995).

Capítulo 3

Resultados del proceso de fabricación y de los materiales consolidados por HIP

3.1 W de referencia y aleaciones W-V y W-Ti	49
3.2 Materiales de W reforzadas (W-1La ₂ O ₃ y W-1Y ₂ O ₃)	72
3.3 Aleaciones de W-V y W-Ti con ODS (W-2VY, W-4VY, W-4VL _a , W-2TiLa y W-4TiLa)	84
3.4 Conclusiones.....	102
3.5 Bibliografía	104

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las aleaciones producidas a lo largo de las diferentes etapas del proceso de fabricación. Como ya se ha indicado, se ha seguido una ruta de producción pulvimetalúrgica que consiste en dispersión, aleado mecánico, seguido de un consolidado por HIP. El objetivo del presente estudio es optimizar los parámetros de la producción que determinan una microestructura óptima de las aleaciones.

Dado el gran número y variedad de materiales estudiados, se presentaran los resultados de la investigación dividiendo los materiales en tres grandes grupos. El primero comprende el W de referencia y las aleaciones base W-V y W-Ti, de esta forma se observará el efecto del vanadio y el titanio en las aleaciones W. El segundo grupo comprende a las aleaciones de W reforzadas por una dispersión de nanopartículas de óxidos (ODS). El último grupo es el de las aleaciones de W-V y W-Ti reforzadas con ODS.

3.1 W de referencia y aleaciones W-V y W-Ti

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la fabricación de W de referencia y de las aleaciones W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti. El tiempo de molienda para el W de referencia y las aleaciones W-V fue de 20 h. Para las aleaciones W-Ti fue de 30 h.

3.1.1 Análisis durante el aleado mecánico

Durante el aleado mecánico se ha estudiado la microestructura de los polvos mediante SEM. El tamaño de los *crystallites*¹ y las tensiones residuales introducidas durante el aleado mecánico, se han analizado mediante la técnica de difracción de Rayos X. También se ha medido la evolución del tamaño de partícula del polvo con el tiempo de molienda, así como los contenidos de C y O de los materiales en cada una de las etapas del procesado.

Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) nos ha permitido determinar la evolución de la morfología, composición y tamaño de las partículas de los polvos durante los procesos de mezcla y molienda.

En las Fig. 3.1, Fig. 3.2 y Fig. 3.3 se muestran imágenes del polvo de W puro y de las aleaciones de W-V y W-Ti, respectivamente, tras la mezcla y el molido. Tras el proceso de mezcla pueden distinguirse las partículas de W (contraste gris claro) de las de V y Ti (contraste gris oscuro). Sin embargo, tras la molienda el polvo de W-V y W-Ti presenta una composición homogénea; se observa una única fase en el polvo que se corresponden con el material aleado mecánicamente.

¹ Crystallite: Cristal de pequeñas dimensiones que mantiene su estructura rodeado de una región altamente desordenada, debido a una gran concentración de defectos. En materiales fuertemente deformados pueden aparecer dichas regiones en el interior de los granos, debido a la gran cantidad de defectos introducidos durante la deformación. Su tamaño suele determinarse por difracción de Rayos-X y no se corresponde necesariamente con el tamaño de grano determinado mediante técnicas de microscopía óptica o SEM. Para evitar posibles confusiones se ha decidido usar el término inglés.

Además, el molido produce una reducción importante del tamaño de partícula, lo cual permite conseguir un material de tamaño de grano reducido y una alta densificación [1-2]. El W presenta en conjunto una distribución de tamaños menores que las aleaciones de W-V y W-Ti, resultado que coincide con las distribuciones de tamaños de partícula medidas por dispersión de luz, que serán discutidos más adelante (ver Fig. 3.4). La morfología del polvo final es similar en todos los materiales y no se observa la presencia de aglomerados, que se formarían para largos tiempos de molienda en el caso de que los procesos de soldadura dominaran [3].

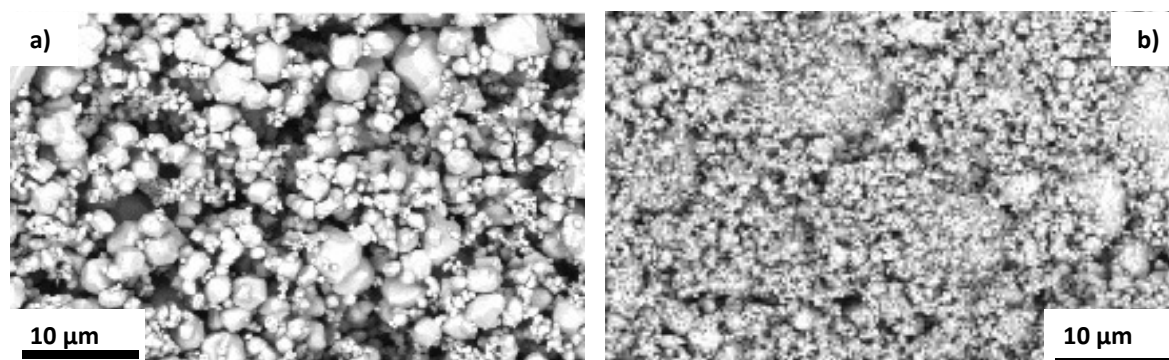


Fig. 3.1 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo puro de W antes (a) y después de la molienda (b).

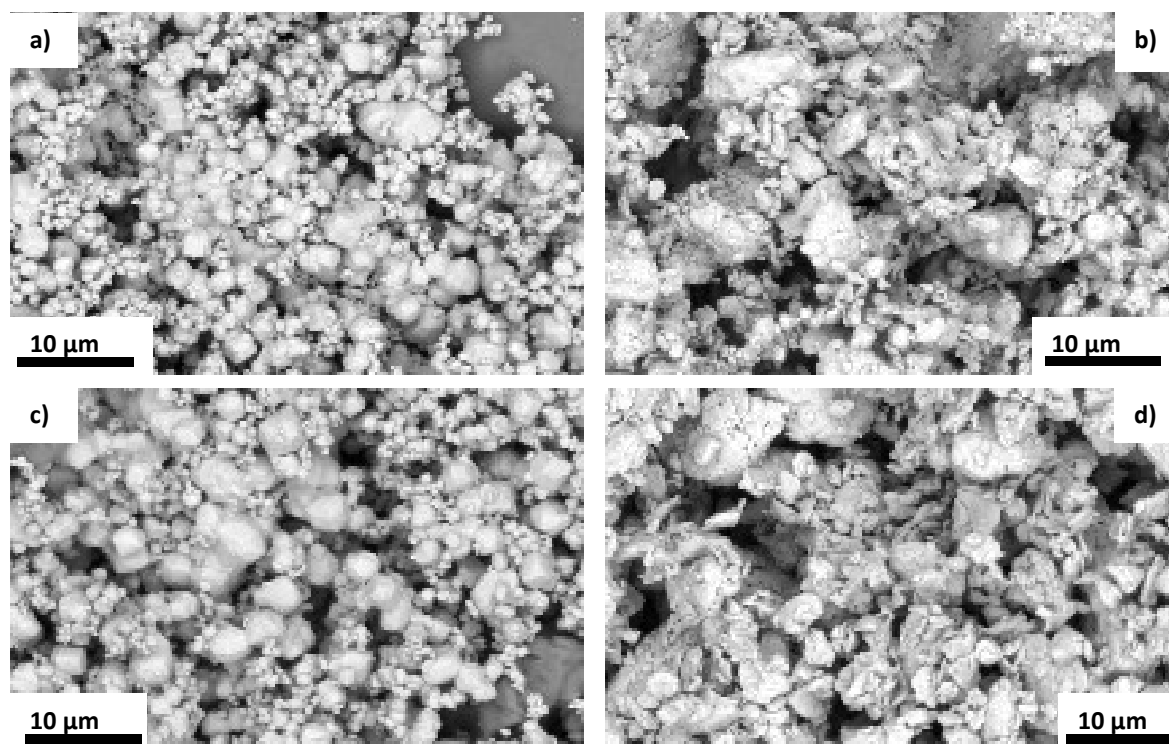


Fig. 3.2 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo mezclado (a) y molido (b) de la aleación W-2Ti, así como, del polvo mezclado (c) y molido (d) de la aleación W-4Ti.

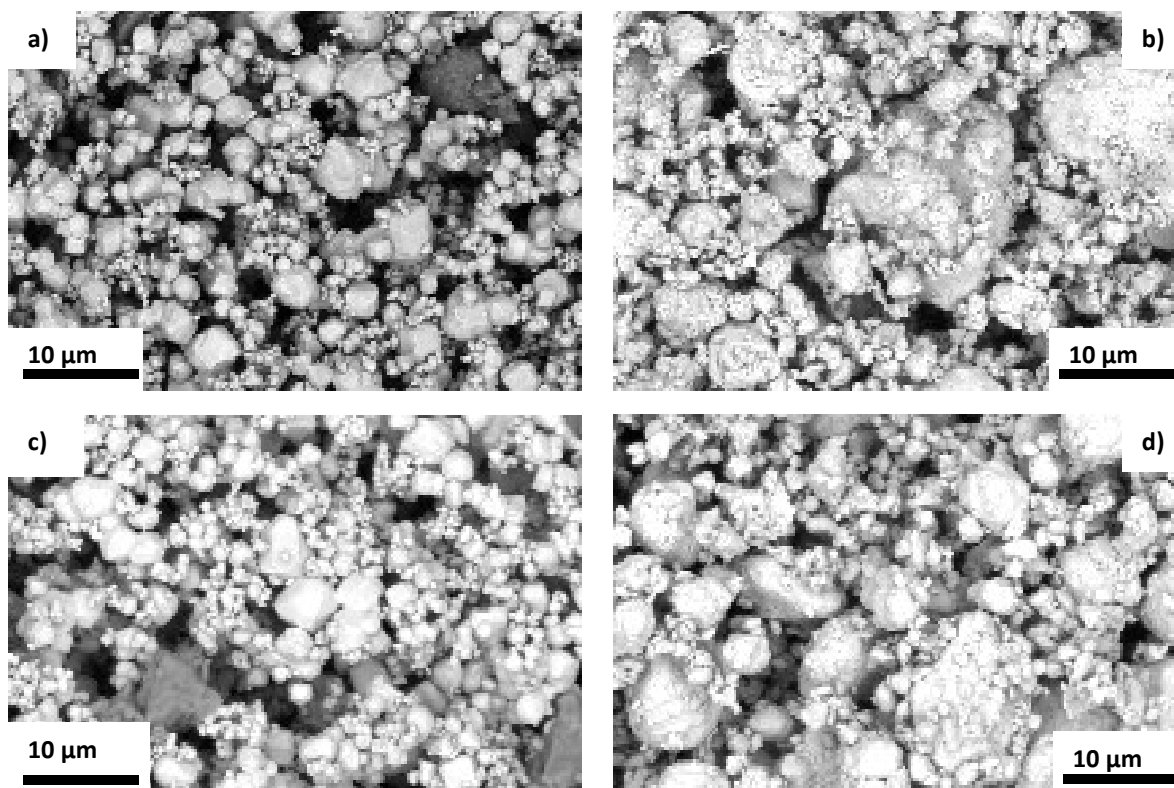


Fig. 3.3 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo mezclado (a) y molido (b) de la aleación W-2V, así como, del polvo mezclado (c) y molido (d) de la aleación W-4V.

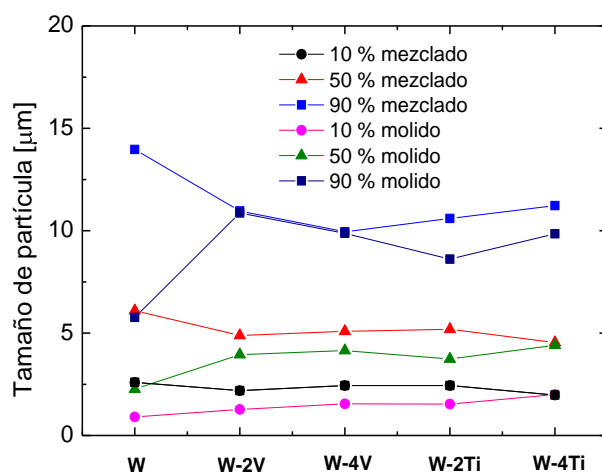


Fig. 3.4 Distribución del tamaño de partícula en función de las fracciones parciales a un 10, 50 y 90 % para polvo mezclado y molido para W, W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti.

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X

La difracción de Rayos X se ha utilizado para analizar las fases presentes en el material y para estudiar el tamaño de los *crystallites* y las tensiones internas tras el molido. Los espectros de difracción se han analizado mediante el método de Rietveld utilizando el programa Fullproff.

La Fig. 3.5 muestra los difractogramas de rayos X del W. Todos los picos de difracción están correctamente indexados como picos correspondientes a la estructura cristalográfica de W, cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Tras el molido del polvo, se observa un ensanchamiento de los picos del difractograma. Esto es debido a la disminución del tamaño del *crystallite* y a la deformación inducida durante la molienda. No se observa la presencia de picos de WC, que indicaría una contaminación proveniente de las bolas o de la vasija.

Los difractogramas para las aleaciones de W-Ti se muestran en la Fig. 3.6. Para los polvos mezclados, se detectan las reflexiones de Bragg de la fase W y de la fase Ti (correspondiente a α -Ti); sin embargo, tras la molienda sólo aparecen las reflexiones pertenecientes a una red cúbica centrada en el cuerpo BCC y en ningún caso se observan picos asociados a una fase de Ti. Según el diagrama de fases de la Fig. 3.7 del W-Ti [4], el sistema es miscible para concentraciones de Ti por debajo de un 10 %, aunque a temperatura ambiente se encuentra fuera del equilibrio termodinámico.

En la Fig. 3.8 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X de los polvos mezclados y molidos de W-2V y W-4V. Tras la mezcla, se observan tanto los picos correspondientes al W como los de V. Los picos de difracción correspondientes al V presentan una mayor intensidad al aumentar la concentración del 2 al 4 % en peso, como era de esperar. Sin embargo, tras la molienda del polvo sólo aparecen los picos de difracción correspondientes a una única fase BCC, no observándose en ningún caso la presencia de picos asociados a V. Esto sugiere la completa disolución del V en la red del W. Según el diagrama de fases W-V (Fig. 3.9) [5], el sistema es miscible para cualquier rango de concentraciones, formando una única fase sólida.

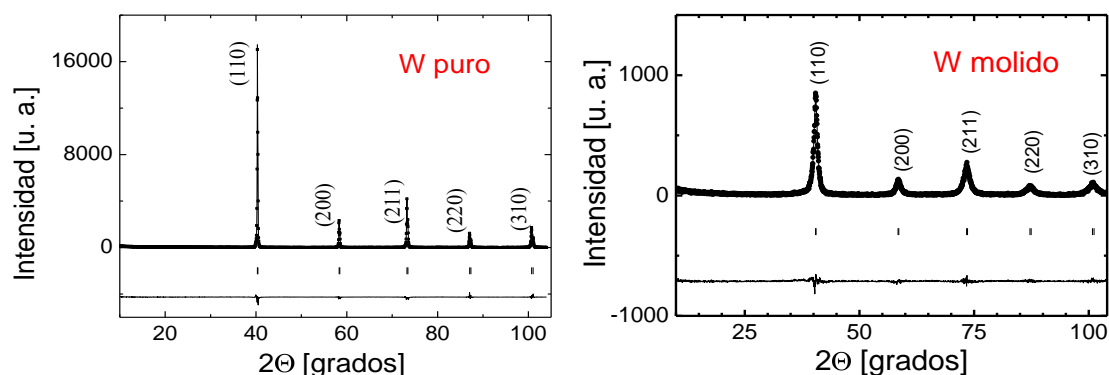


Fig. 3.5 Diagrama de difracción de rayos-X del W puro antes y tras la molienda. Los círculos corresponden con el espectro experimental y la línea continua es el calculado. Las líneas verticales representan las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

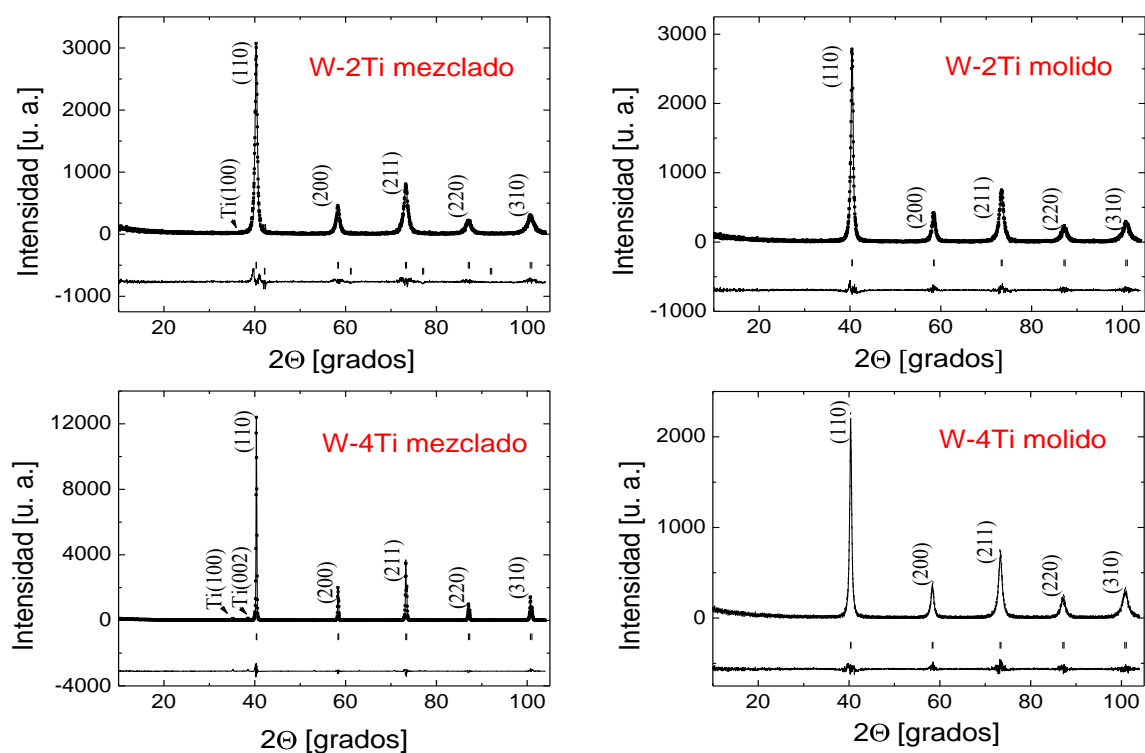


Fig. 3.6 Diagramas de difracción de rayos-X de las aleaciones W-2Ti y W-4Ti tras la mezcla y la molienda. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua es el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

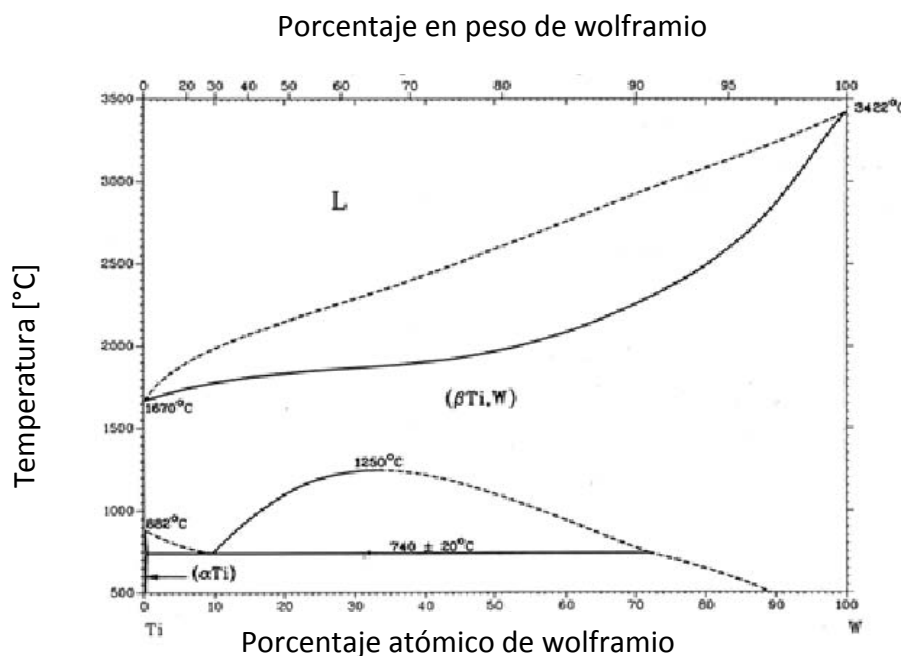


Fig. 3.7 Diagrama de fases del sistema Ti-W [4].

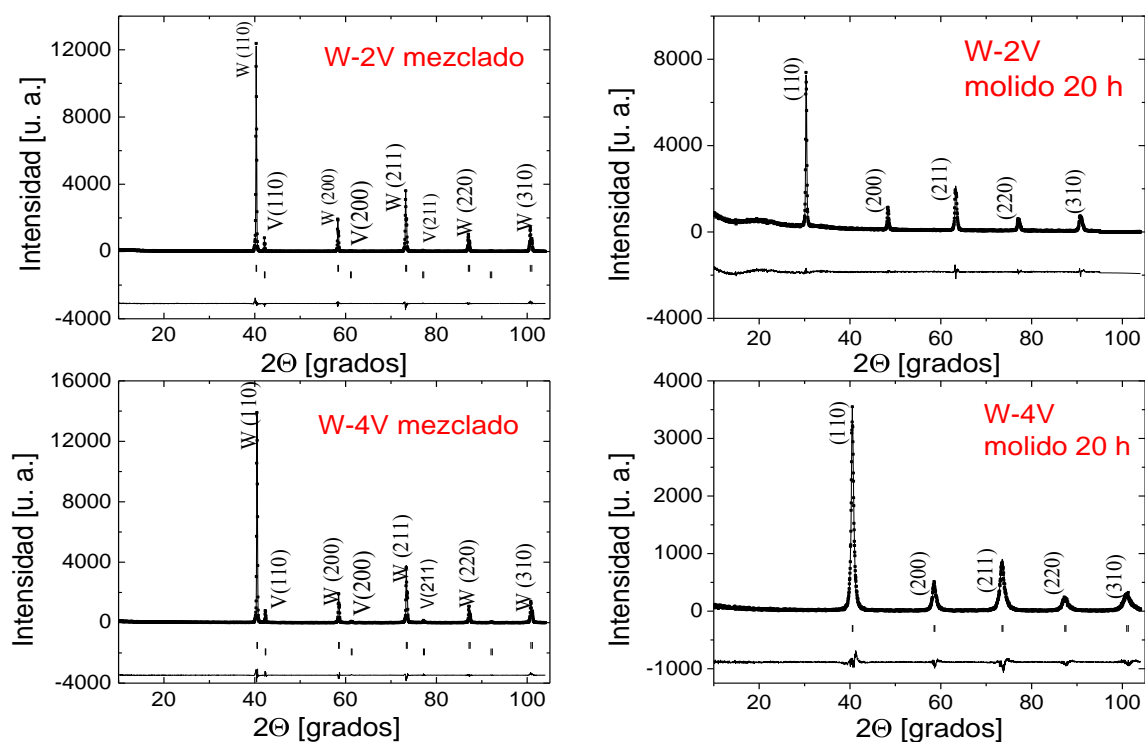


Fig. 3.8 Diagramas de difracción de rayos-X de las aleaciones W-2V y W-4V tras la mezcla y la molienda. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua es el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

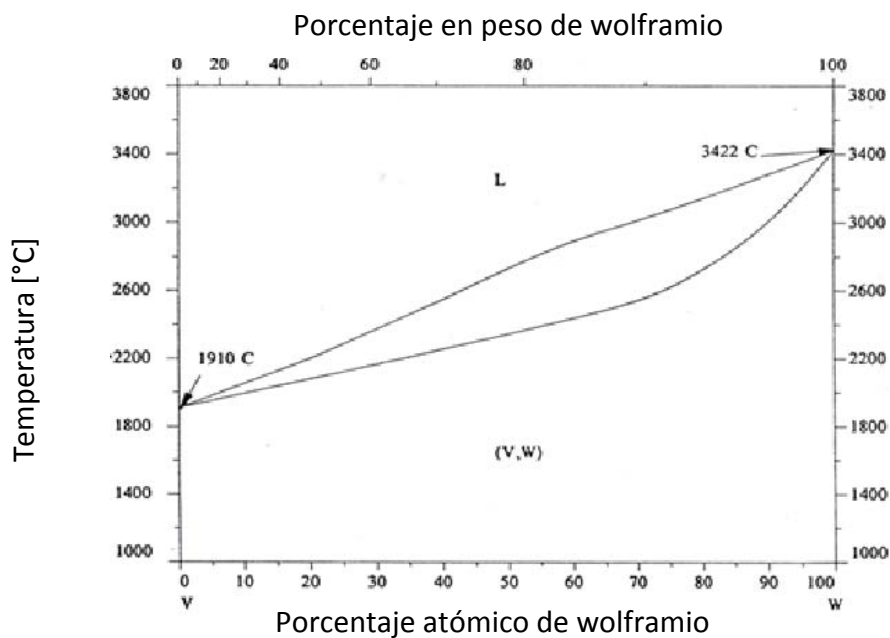


Fig. 3.9 Diagrama de fases del sistema V-W [5].

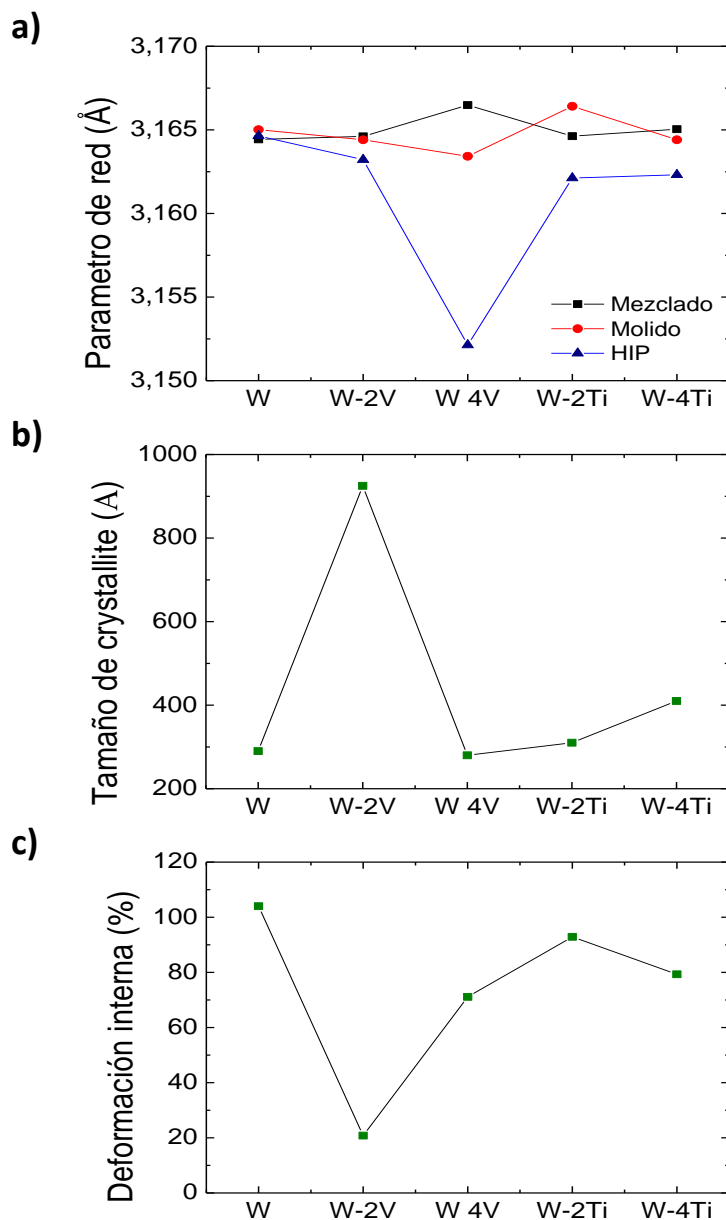


Fig. 3.10 a) Parámetros de red, b) tamaño de crystallite y c) deformación interna del polvo tras la molienda del W, W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti.

En la Fig. 3.10 se muestran los parámetros de red, el tamaño de crystallite y la deformación interna del polvo tras la molienda. Según la Fig. 3.10-(a) el parámetro de red disminuye en las aleaciones de W-V al aumentar el contenido de V. Esto es lo esperado pues el radio iónico de V es menor que el del W y al introducir V en la red del W se produce una disminución en el parámetro de red [6]. Por otro lado un efecto parecido debería observarse para las aleaciones de W-Ti, pero según los resultados mostrados en la Fig. 3.10-(a) esto no sucede. El proceso de molienda produce la reducción del tamaño de los *crystallites* en el W y en las aleaciones de W [7-8]. Se observa una mayor disminución al añadir Ti, que al añadir V. Finalmente las tensiones internas inducidas

durante el molido son mayores al añadir Ti que al añadir V. Según la Fig. 3.10-(c) las tensiones internas introducidas en la molienda son mayores para el W puro que para las aleaciones de W-V y W-Ti.

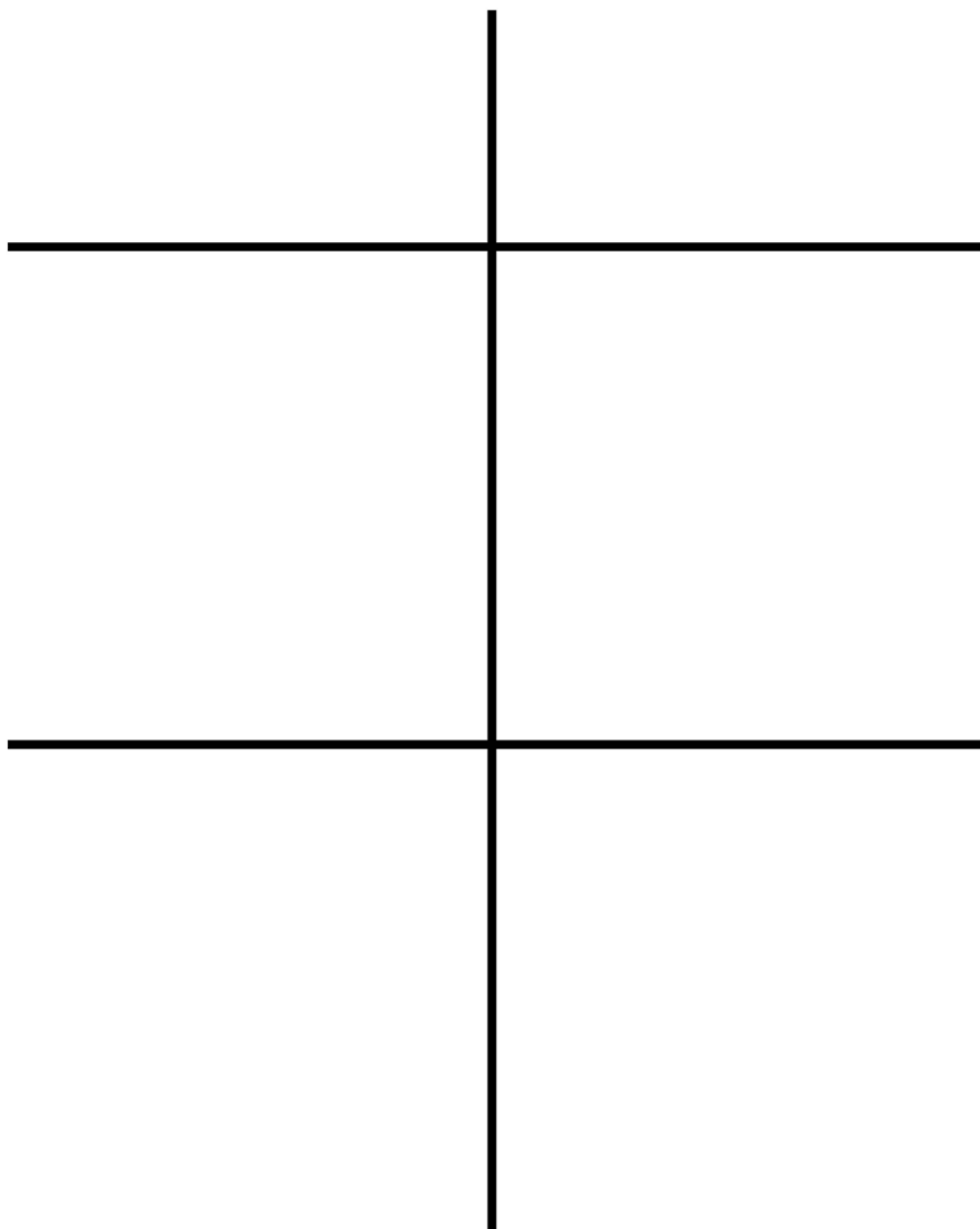


Fig. 3.11 Distribución del tamaño de partícula para el W y las aleaciones W-Ti y W-V. Se observa que antes de la molienda hay distribuciones correspondientes a cada uno de los polvos de partida y como tras el proceso de molienda la distribución se hace única y homogénea.

Análisis de la distribución del tamaño de partícula

Se ha realizado el análisis de la distribución del tamaño de partícula al final de cada etapa del procesado de los polvos, tanto para los polvos mezclados (puro en el caso del W) como molidos. Para ello se ha utilizado la técnica *laser light scattering* (Equipo: *Malvern-2000*). Los resultados obtenidos para los diferentes materiales se resumen en la Fig. 3.4. Para todos los materiales se utilizaron polvos de W de la misma procedencia, con un tamaño de partícula comprendido entre 1-5 μm , los de Ti de <110 μm y los de V de <40.5 μm . En la Fig. 3.4 se observa como el tamaño medio de las partículas disminuye tras el molido.

La Fig. 3.11 muestra el cambio en la distribución de tamaño de partículas iniciales y tras el proceso de molienda para el W y para las aleaciones W-2Ti, W-4Ti, W-2V y W-4V. Se observa como la distribución de tamaños disminuye su anchura mejorando la uniformidad del tamaño de las partículas presentes. La distribución tras el proceso de molido cae por encima de tamaños de $\sim 15 \mu\text{m}$ en el caso del W y de $\sim 20 \mu\text{m}$ en el caso de las aleaciones W-2Ti, W-4Ti, W-2V y W-4V. Este resultado muestra un refinado y una homogeneización del polvo, lo que facilita que se consiga un material de tamaño de grano reducido y alta densificación [1, 3, 8].

Análisis de la composición química

Los contenidos de C y O tras la mezcla, el molido y el consolidado por HIP medidos por LECO se muestran en la Tabla 3.1. Se observa que durante el proceso de mezcla y molienda aumenta el contenido de impurezas ligeras, pero se mantiene dentro de unos límites razonables. En general la adición de Ti y V produce un ligero aumento en los contenidos de impurezas ligeras.

En la Fig. 3.12 se muestra la evolución del contenido de C y O en una aleación W-2Ti con el tiempo de molido. Se observa como el contenido en C del polvo molido aumenta más rápidamente a partir de 25 horas de molienda. El contenido de O aumenta linealmente hasta las 35 horas de molienda y, tras mantenerse constante, vuelve a aumentar a partir de las 50 horas de molienda. Estos resultados, junto a la formación de aglomerados, hay que tenerlos en cuenta para establecer el tiempo óptimo de molienda, ya que tienen influencia en la microestructura y propiedades finales del material [3].

Material	w.t. % Carbono			w.t. % Oxígeno		
	Mezcla	Molido	HIP	Mezcla	Molido	HIP
W	0.002 (1)	0.006 (1)	0.004 (1)	0.069 (1)	0.532 (1)	0.316 (1)
W-2Ti	0.002 (1)	0.008 (1)	0.005 (1)	0.081 (1)	0.149 (1)	0.206 (1)
W-4Ti	0.003 (1)	0.009 (1)	0.006 (1)	0.088 (1)	0.092 (1)	0.274 (1)
W-2V	0.005 (1)	0.014 (1)	0.012 (1)	0.101 (1)	0.571 (1)	0.281 (1)
W-4V	0.005 (1)	0.009 (1)	0.007 (1)	0.167 (1)	0.519 (1)	0.273 (1)

Tabla 3.1 Contenido de impurezas ligeras de C y O (en peso w.t. %) de los polvos de la mezcla y molido y del material consolidado por HIP para el W y las aleaciones W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti.

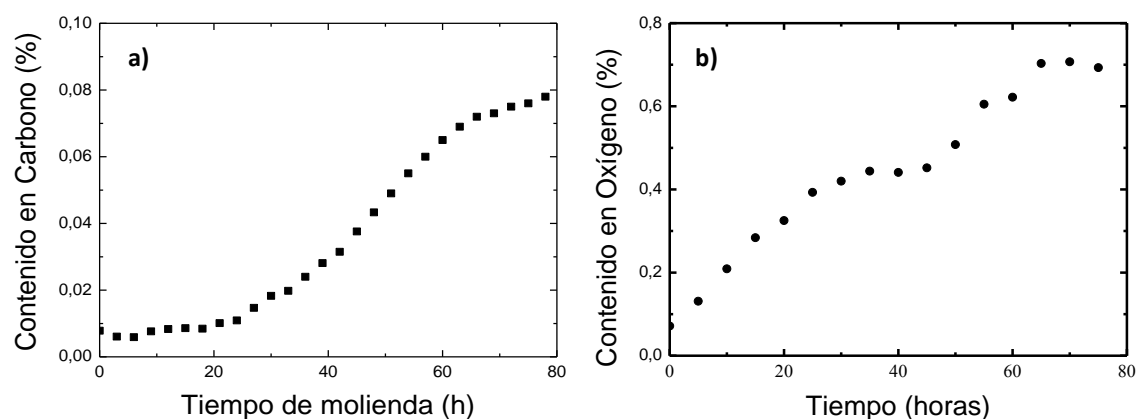


Fig. 3.12 Evolución del contenido de impurezas de carbono (a) y oxígeno (b) en función del tiempo de molienda, en aleaciones de W con Ti.

Los resultados muestran que el procedimiento seguido en el procesado de los polvos anterior a la compactación del material, i.e. contaminar el molino y medio de molienda con W antes de preparar las aleaciones y la manipulación en atmósfera controlada de Ar en todos los pasos de la producción, permite minimizar la contaminación del material por elementos ligeros. Cabe resaltar que el contenido de oxígeno en todos los materiales tras el HIP es inferior al del polvo molido. Esto se debe al proceso de desgasificación realizado a temperaturas moderadas en vacío [9-10].

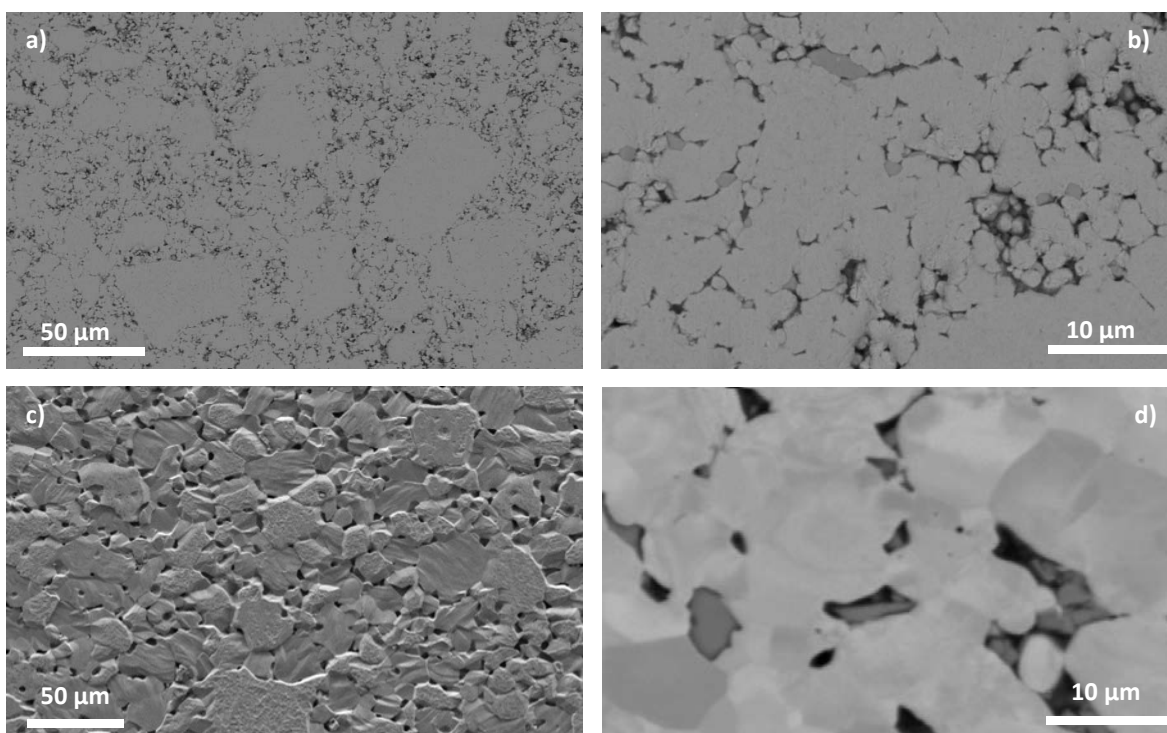


Fig. 3.13 Micrografías SEM del W de referencia tras el HIP. (a)-(b) Imágenes BSE-SEM tras el pulido mecánico. (c)-(d) Imágenes SE-SEM y BSE-SEM tras ataque con Murakami-A, respectivamente.

3.1.2 Caracterización de los materiales después del consolidado por HIP.

En esta sección se presenta la caracterización microestructural por SEM, TEM y por R-X del material consolidado. También se presentan las medias de densidad y de microdureza.

Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

Material de referencia: W puro.

En la Fig. 3.13 se muestra la microestructura del W puro de referencia tras el HIP. Se aprecia la presencia poros, aunque se consiguió una densificación del material del (97.6 ± 0.4) % medidos mediante picnometría de He. La medida de la porosidad mediante técnicas metalográficas realizadas a partir de las imágenes de SEM, dio una densidad del material del ~96 % con un error relativo de un 5%, lo que está de acuerdo con la medida de densidad por picnometría dentro del margen de incertidumbre. Por tanto, la fracción de porosidad cerrada del material se puede estimar en torno a un 3-7 % en volumen. Se observa la presencia de poros en las uniones triples y cuádruples de las partículas originales de polvo, presentando un contorno irregular, característico del material [1, 7]. El material presenta una microestructura con granos recrystalizados de un tamaño medio de ~5 μm , aunque algunos granos pueden llegar a tener tamaños del orden de 10 μm .

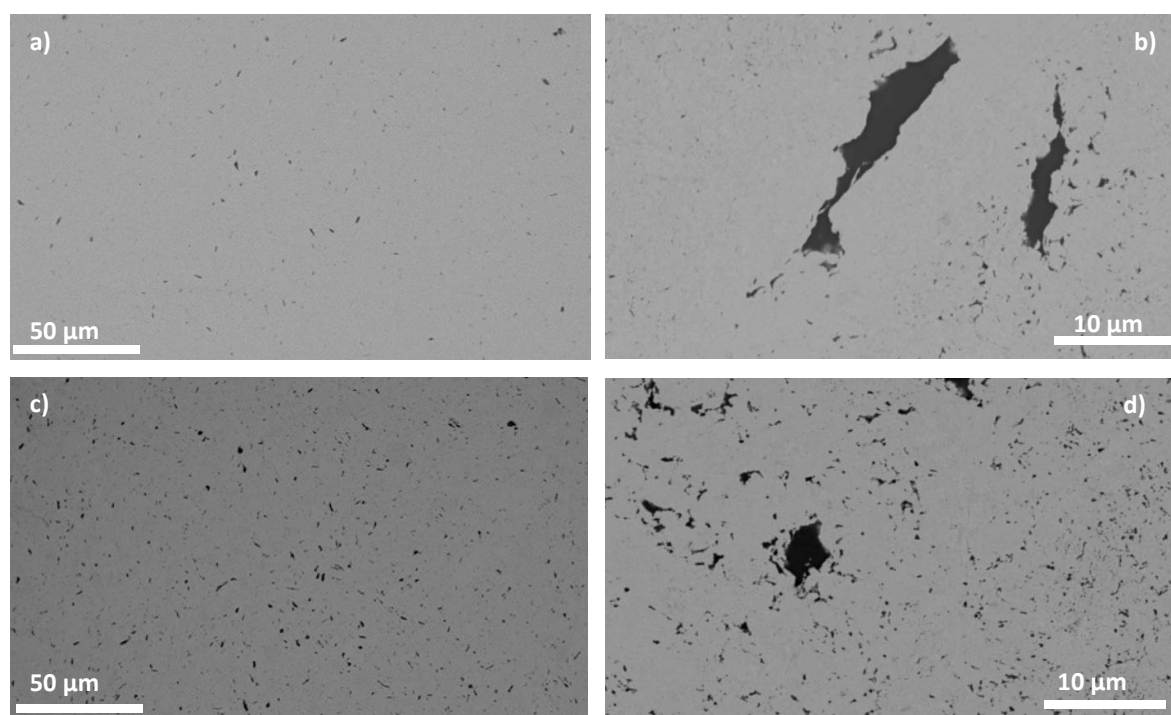


Fig. 3.14 Micrografías de BSE-SEM de las aleaciones: a)-b) W-2Ti y c)-d) W-4Ti.

Aleaciones de W-Ti.

La Fig. 3.14 muestra la microestructura general de las aleaciones W-2Ti y W-4Ti consolidadas mediante HIP. Puede observarse que aparecen lagunas de Ti de distintos tamaños y morfologías en la matriz de W. Se observa que el número y tamaño de las islas de Ti es inferior en la aleación de W-2Ti que en la de W-4Ti; lo cual está en concordancia con los resultados encontrados en la literatura en [11, 12]. Parece que durante el proceso de HIP se ha producido una segregación del Ti, inicialmente en solución sólida tras la molienda, dando lugar a la formación de islas de Ti (ver Fig. 3.7).

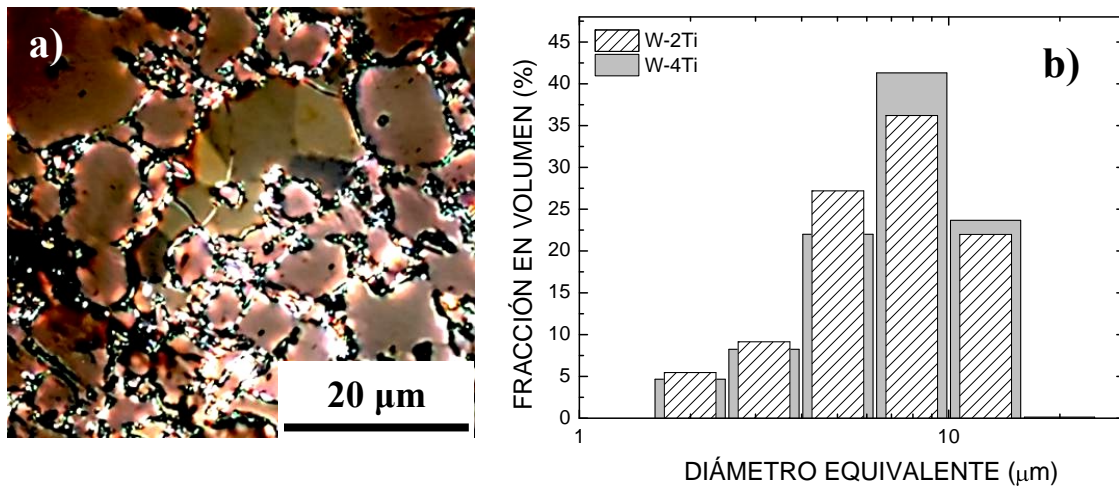


Fig. 3.15 Micrografías de BSE-SEM de la aleación W-4Ti (a) y distribución de tamaño de granos, en las islas de Ti (b).

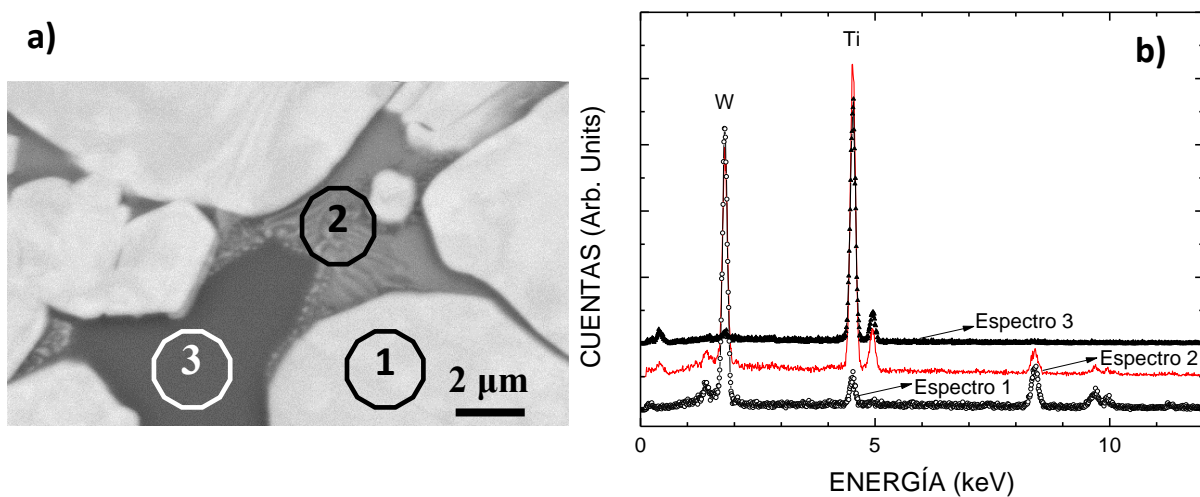


Fig. 3.16 Micrografía BSE-SEM mostrando una pequeña isla de Ti en la aleación W-4Ti. Los números indican las posiciones donde se realizaron los espectros EDX de la figura (b).

La Fig. 3.15-(a) muestra una de las islas de Ti del W-4Ti observada bajo luz polarizada tras un pulido metalográfico y un ligero ataque con una solución al 10 % de H_2O_2 . Se pueden observar claramente los granos de Ti debido a que la fase α -Ti cambia el plano de polarización de la luz incidente dependiendo de la orientación cristalográfica relativa del grano. La gráfica de la Fig. 3.15-(b) muestra la distribución del tamaño de grano, en fracción en volumen relativa de Ti, en el interior de las lagunas y que ha sido calculada aplicando el método de Johnson-Saltykov [13]. Se observa que tanto para el W-2Ti como para el W-4Ti la distribución de tamaños es similar, estando la moda del tamaño de grano en torno a $\sim 6.6 \mu\text{m}$. La distribución de tamaños presenta un corte en la población esperada a tamaños grandes, posiblemente debido a que el máximo tamaño de grano está limitado por el tamaño máximo de las lagunas de Ti.

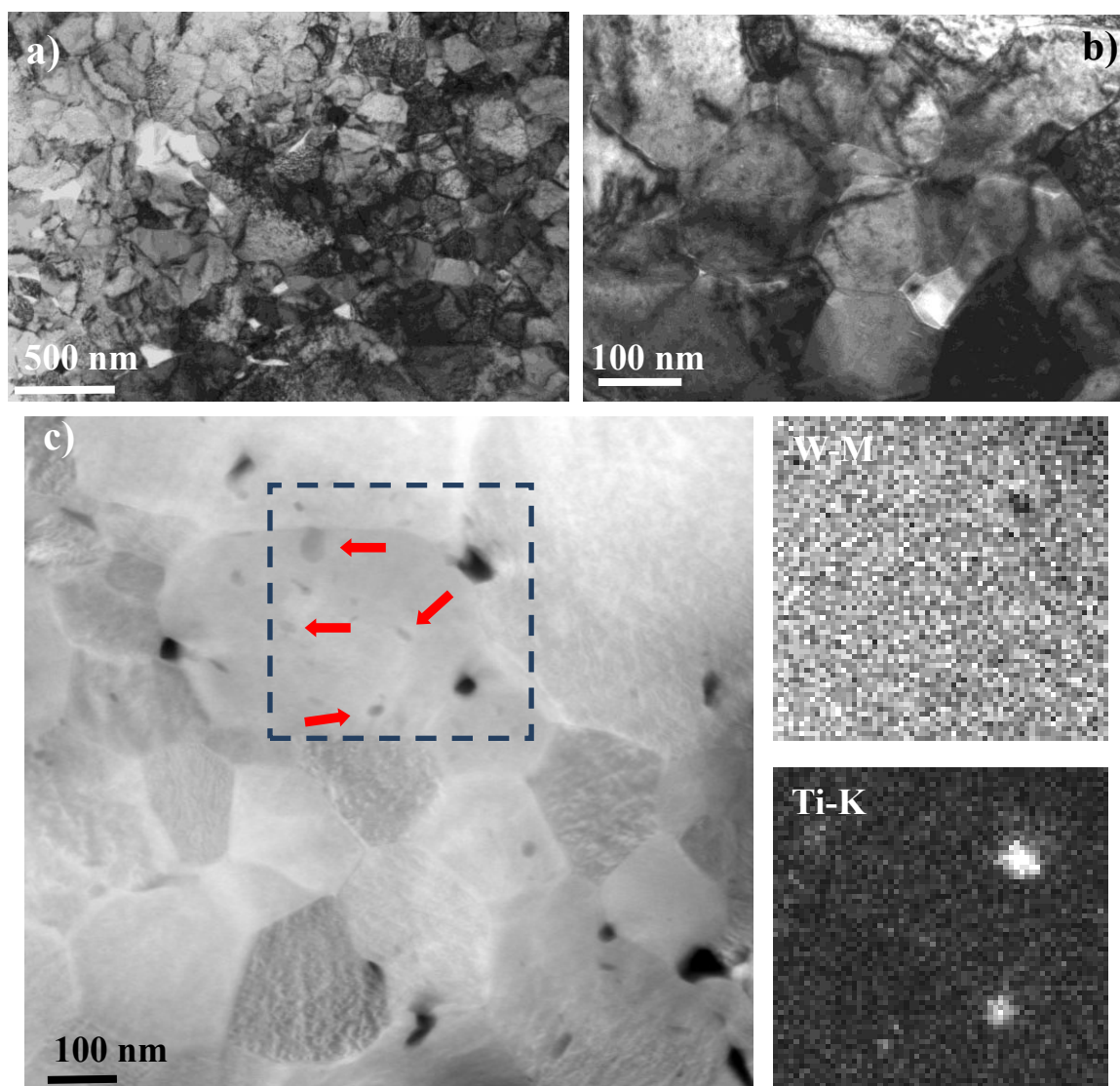


Fig. 3.17 Micrografía TEM-BF en la que se puede observar la microestructura general del W-2Ti. En contraste blanco se observan las islas de Ti. (b) Se aprecia que hay regiones en las que el grano tiene un tamaño de grano submicrométrico. (c) Imagen de STEM con mapa composicional del área recuadrada, donde las zonas ricas en Ti tienen contraste negro o gris oscuro (flechas)

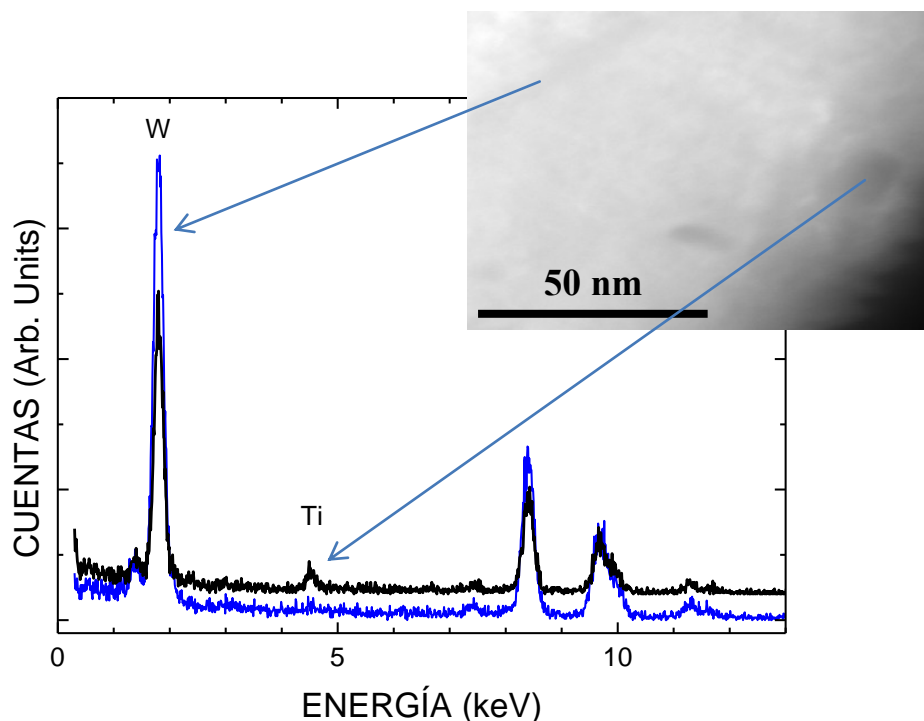


Fig. 3.18 Espectro puntual EDX en una zona gris oscura y en la matriz. Se observa que dichas zonas son ricas en Ti.

Mediante análisis de EDX se estableció la composición de las islas de Ti y de la matriz. La Fig. 3.16 corresponde a una imagen BSE-SEM de W-4Ti con los espectros obtenidos en distintas zonas del material. Para resaltar el contraste entre las distintas fases y las fronteras de grano, la muestra fue atacada con Murakami. Se observa que la isla de Ti no contiene W apreciable (contraste negro), mientras que en las frontera de grano de W/Ti se ha producido una difusión formándose una solución sólida de W-Ti. La matriz de W presenta un bajo contenido de Ti (ver Fig. 3.16-(b)).

Mediante análisis de EDX se ha establecido que el Ti se encuentra en fase α -Ti en el interior de las islas de dicho elemento, mientras que en la periferia y regiones donde se observa la aleación de Ti-W con alto contenido en Ti, este se encuentra en fase β -Ti [14].

Se prepararon muestras para TEM de W-2Ti al ser el material que presentó mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación. Inicialmente las muestras se prepararon mediante técnicas tradicionales de metalografía, seguidas de un electropulido en una TECNUPOL-5 con dos chorros. No se consiguieron ni las condiciones ni un electrolito adecuado, para obtener muestras suficientemente delgadas para su observación mediante TEM. Por ello se procedió a preparar muestras mediante adelgazamiento por haz de iones.

La Fig. 3.17-(a)-(b) muestra la microestructura general de una región de grano fino del W-2Ti. Se observa la presencia de granos submicrométricos con un tamaño medio de (220 ± 50) nm. Las zonas con contraste blanco corresponden a islas de α -Ti. En Fig. 3.17-(b) se aprecia que hay regiones en las que el grano tiene un tamaño de grano submicrométrico. En la Fig. 3.17-(c) se observa una imagen de STEM donde se muestran pequeñas islas de Ti (contraste negro) y regiones

en el interior de los granos de W ricos en Ti (contraste gris oscuro). El mapa composicional de la región seleccionada muestra la distribución de W y Ti en el material (ver Fig. 3.18). Medidas puntuales de EDX confirmaron que las islas de Ti carecen de W, mientras que las pequeñas zonas con contraste gris oscuro son ricas en Ti, tal como se muestra en la Fig. 3.18. Estas zonas ricas en Ti presentaban un tamaño característico en torno a los 15 nm.

Aleaciones de W-V.

La microestructura general de las aleaciones W-2V y W-4V tras la consolidación por HIP se muestra en la Fig. 3.19; según la figura el aspecto es similar al descrito para las aleaciones de W-2Ti y W-4Ti. Durante la consolidación por HIP se forman lagunas de V (áreas oscuras en Fig. 3.19), lo que coincide con lo observado en la bibliografía en [15]. Al igual que en el caso de las islas de Ti, estas lagunas se han formado por la segregación del V, pues mediante el aleado mecánico W-V formaban una solución sólida, aunque fuera del equilibrio. Este comportamiento resulta sorprendente dado que como muestra la Fig. 3.9, el V presenta solución sólida con el W en todo el rango de concentraciones.

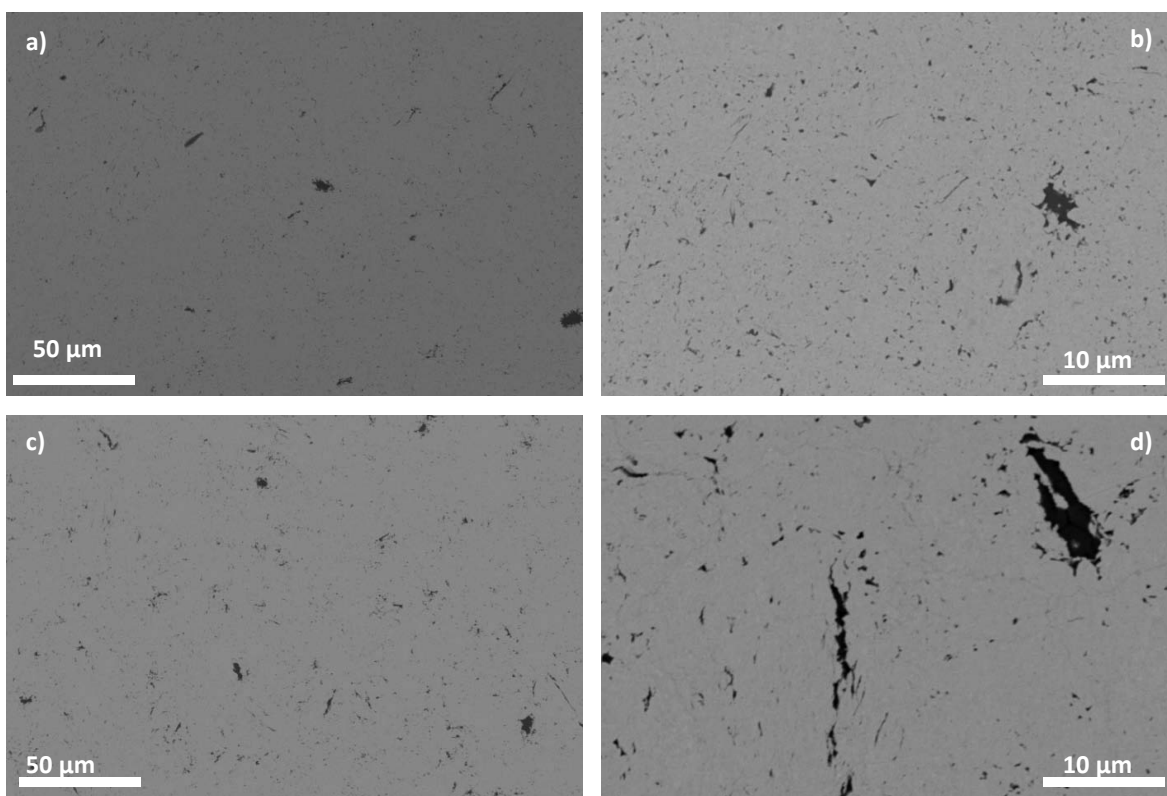


Fig. 3.19 Micrografías de BSE-SEM de las aleaciones: (a)-(b) W-2V y (c)-(d) W-4V.

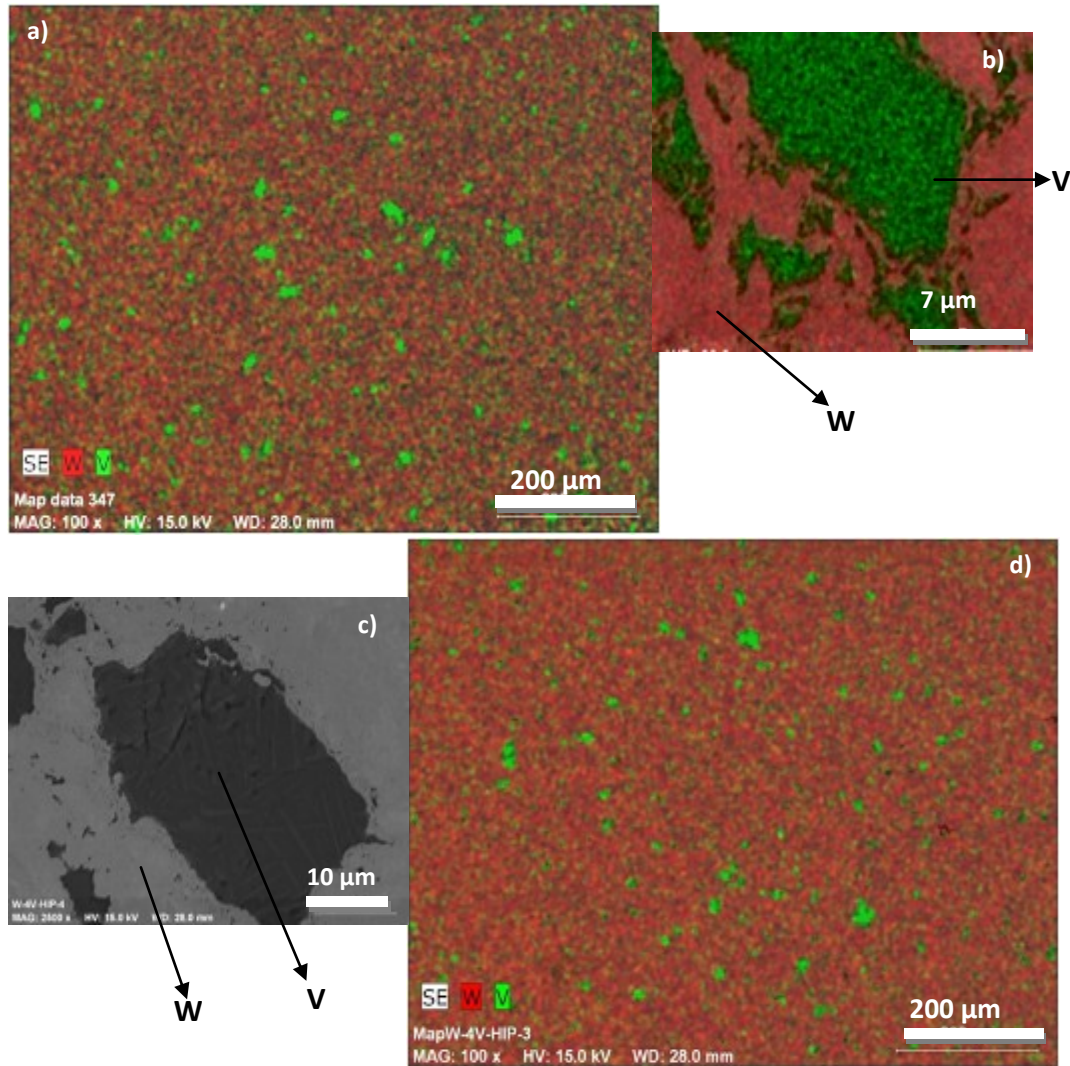


Fig. 3.20 Microestructura de las aleaciones W-V. (a)-(b) Imagen SEM filtrada en energías de W-2V mostrando regiones ricas en V (V: verde, W: Rojo). (c)-(d) Imagen SEM filtrada en energías de W-4V mostrando regiones ricas en V (V: verde, W: Rojo); (b) y (c) muestran en detalle la imagen BSE mostrando una isla de V.

El análisis EDS de las islas de V mostró que se encontraban libres de W, mientras que en la matriz indicó que la presencia de V era inferior al porcentaje en peso de la aleación de partida (ver Fig. 3.19). El tamaño y densidad de número de islas de V por unidad de volumen es inferior en las aleaciones con menor contenido de V. La Fig. 3.20 muestra un mapa elemental de la distribución de W y V en la aleación W-4V, obtenido mediante imagen SEM filtrada en energía. Se observa claramente que las islas de V no contienen una concentración significativa de W en solución sólida. La Fig. 3.20-(b) muestra una imagen de mayor resolución de una isla de V. En ella se observa una submicroestructura en forma laminar, que se corresponde con la estructura característica de una transformación martensítica del V [16].

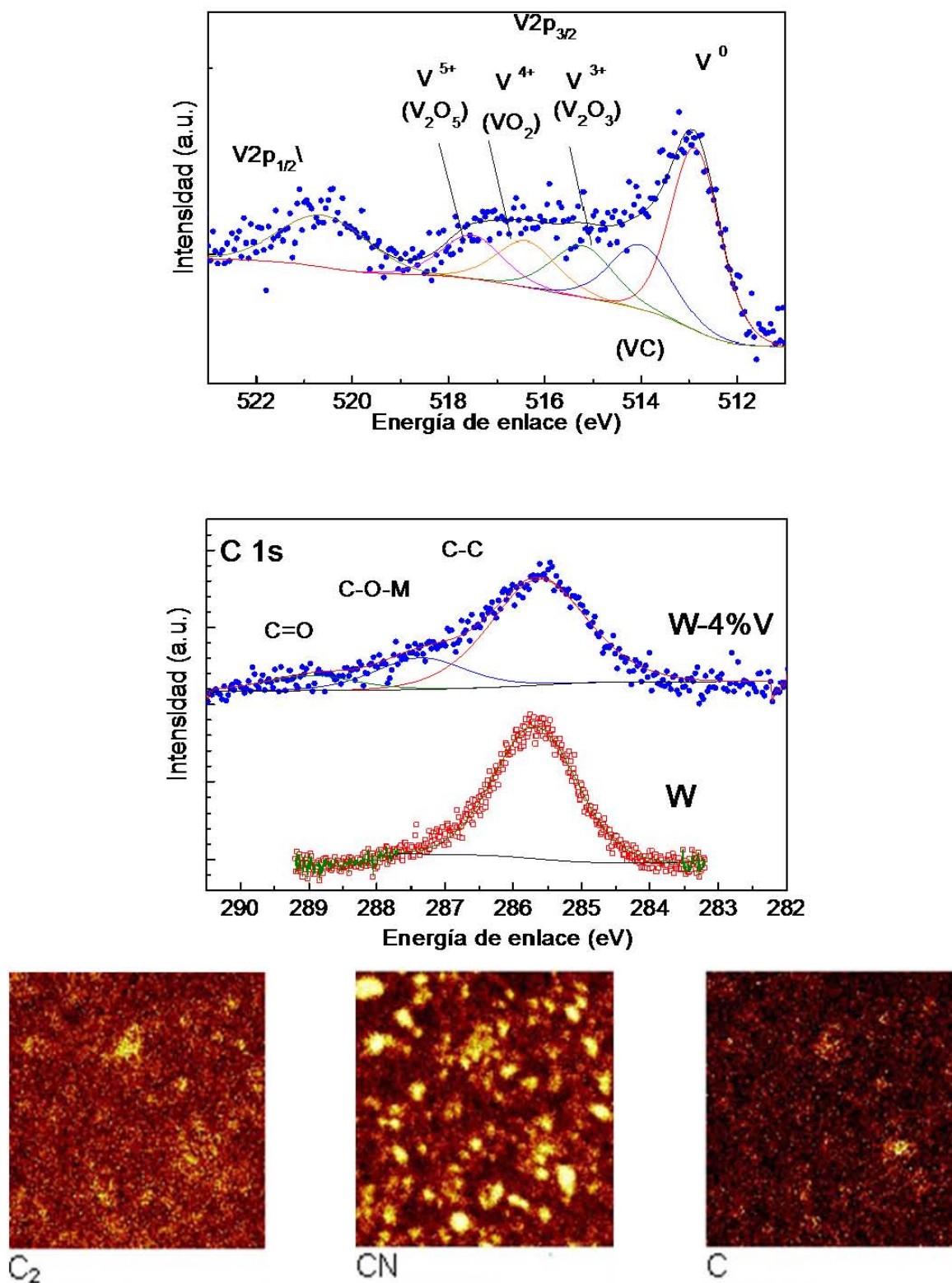


Fig. 3.21 Imágenes obtenidas mediante SIMS y los espectros de XPS para la aleación W-4V.

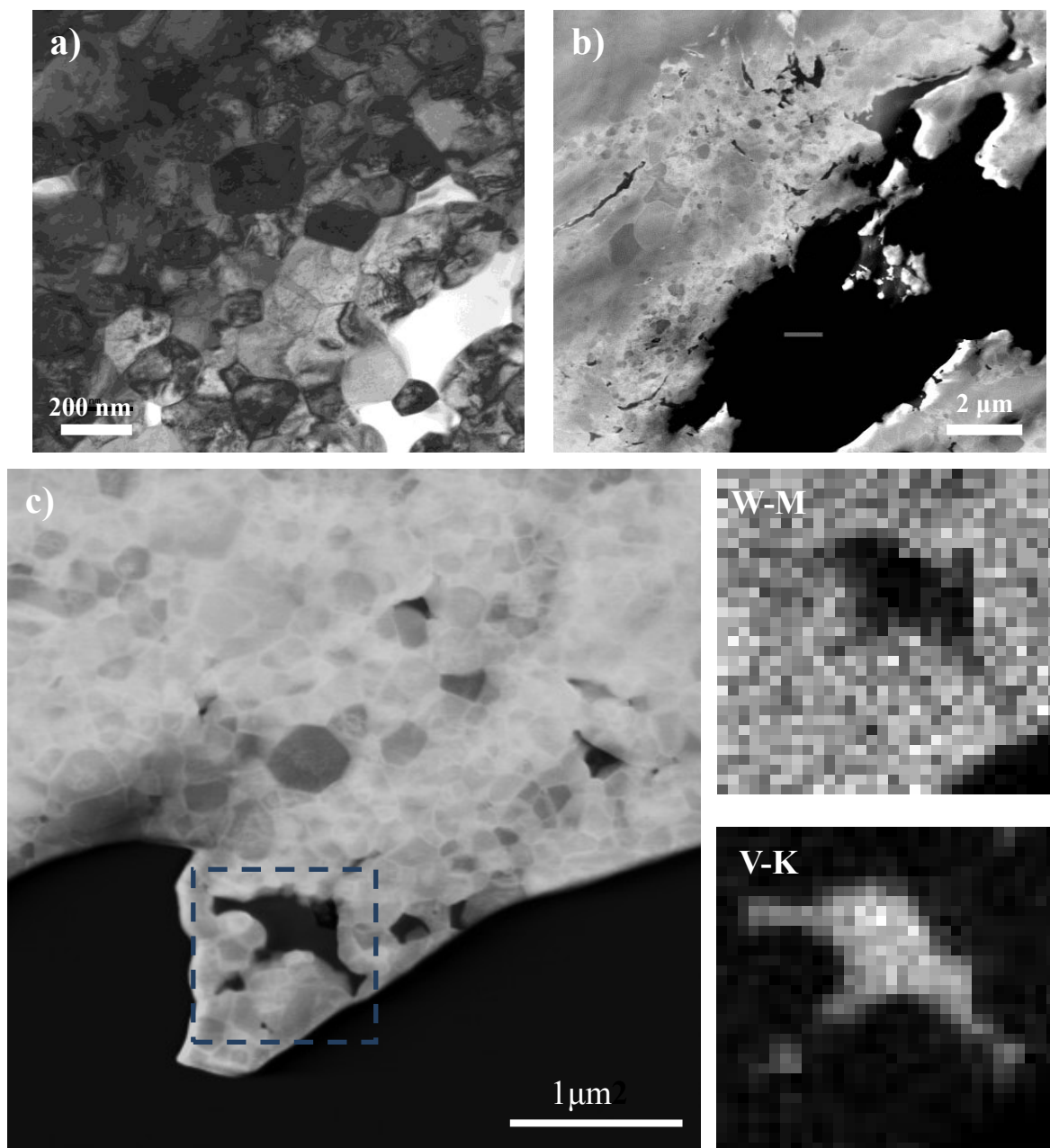


Fig. 3.22 (a) Micrografía TEM-BF en la que se puede observar una pequeña isla de V rodeada de granos nanométricos de la matriz de W (contraste blanco) en la aleación W-4V. (b)-(c) Imágenes de STEM y mapa composicional del área recuadrada en (c). Las islas de V presentan un contraste oscuro en STEM y contraste claro en TEM

Para caracterizar la distribución del V en el W se procedió a estudiar la distribución elemental del V mediante SIMS y XPS. La Fig. 3.21 muestra el resultado obtenido mediante SIMS y los espectros de XPS en el W-4V. Los resultados obtenidos por SIMS confirman que hay una solución de V en la red de W y que las islas de V no contienen W. Además, puede observarse tanto en las imágenes de SIMS como en los espectros de XPS que las islas de V actúan como trampas para O y C, formándose compuestos C-O-V en su interior (ver Fig. 3.21 donde se muestra el espectro XPS

con la señal correspondiente a la formación de complejos V-C). En el W puro obtenido mediante la misma ruta de producción no se aprecia la formación de complejos C-O, lo que indica que su presencia se encuentra asociada a la presencia de V.

Para el estudio detallado de la microestructura se prepararon con éxito muestras de transmisión mediante técnicas metalográficas seguidas de adelgazamiento mediante haz de iones. En la micrografía TEM-BF de la Fig. 3.22-(a) se observan los granos nanométricos de la matriz de W-V rodeando una isla de V (contraste claro). Los granos de la matriz presentan una distribución del tamaño de grano bi-modal, con granos submicrométricos y granos de tamaño micrométrico, como se observa en la imagen de STEM de la Fig. 3.22-(b). El tamaño medio de grano de la población nanométrica se ha estimado a partir de las imágenes de TEM en (200 ± 20) nm. Mediante STEM y EDS se ha obtenido un mapa de la composición elemental de las regiones ricas en V. En la Fig. 3.22-(c) se muestra un mapa del contenido de W y V en una de las islas de vanadio. Se observa que en el interior de la isla no hay un contenido apreciable de W. Aunque el contenido de oxígeno dentro de las islas de vanadio es algo superior al de la matriz, este se encuentra uniformemente distribuido, y no se encuentran regiones con un mayor contenido de oxígeno que se puedan asociar a óxidos.

Para realizar un estudio detallado de la microestructura de las islas de V se procedió a obtener una muestra mediante FIB del interior de una de las islas, tal y como se muestra en la Fig. 3.23.

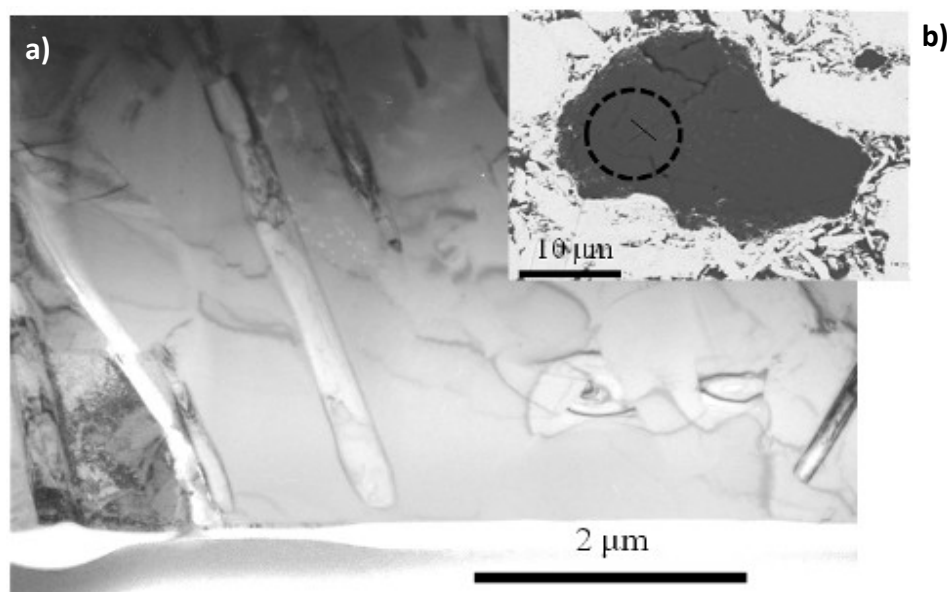


Fig. 3.23 (a) Imagen TEM-BF de la microestructura en el interior de una isla de V. (b) La imagen superior obtenida mediante SEM, muestra la región donde se procedió a cortar la muestra mediante FIB.

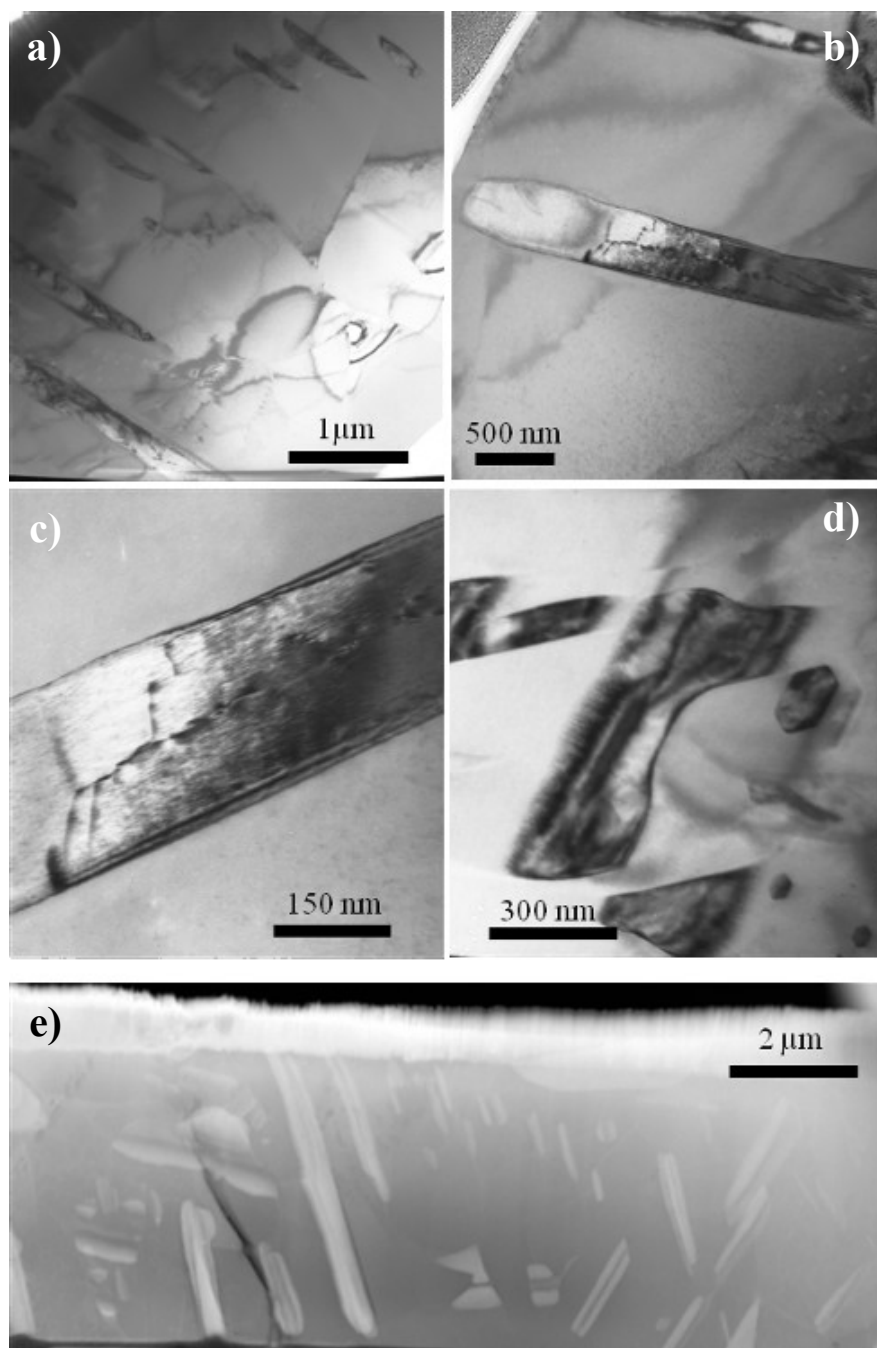


Fig. 3.24 Micrografías TEM-BF de la isla de vanadio. (a) Estructura general, (b)-(c) detalle de una estructura en forma de barra, y (d) partículas en la matriz de V, algunas con forma poligonal. (e) Imagen TEM-STEM mostrando la microestructura general. Las láminas de la superficie del material corresponden al recubrimiento de Pt realizado para la obtención de la muestra por FIB.

La Fig. 3.24 muestra la microestructura en el interior de una de las islas de V. Se puede apreciar la presencia de estructuras con forma de acícula, de sección aproximadamente constante, dispersas de forma heterogénea en la matriz de V y coherentes con la matriz (ver Fig. 3.23 y Fig.

3.24-(a), (c) y (e). En la Fig. 3.24-(c) a altos aumentos, puede verse la presencia de dislocaciones confinadas en el interior de las acículas. Además, se observan otros dispersoides que no tienen sección constante o forma de acícula. Mediante EDX se ha analizado la composición elemental de las distintos dispersoides y de la matriz. No se han observado diferencias composicionales importantes, salvo un mayor contenido de C en los dispersoides irregulares.

Mediante SAD (difracción de electrones con selección de área) ha podido determinarse la naturaleza de las distintas fases presentes en la matriz. La Fig. 3.25-(a) muestra un difractograma indexado, obtenido en una de las estructuras aciculares mostradas en la Fig. 3.24-(a)-(c). El difractograma se corresponde con una estructura martensítica tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). Las placas de martensita se encuentran orientadas con los planos $\{1\ 0\ 0\}$ paralelos a la imagen. La estructura cristalina corresponde a una BCT, grupo espacial $I4/mmm$, con una tetragonalidad de $c/a \approx 1,05$. La matriz se corresponde con vanadio BCC con un parámetro de red $a=3.024\text{ \AA}$.

Este resultado coincide con la transformación martensítica BCT en el V descrita por Kurishita et al. [17] donde se observó la formación de placas de martensita BCT con una tetragonalidad $c/a=1,06$ con un relación cristalográfica con la red BCC de la matriz de V, encontrándose su plano de habito en la relación $\{101\}_{bct} // \{110\}_{bcc}$.

Los dispersoides irregulares han sido identificados mediante SAD como carburo de vanadio, VC. La Fig. 3.25-(b) muestra el difractograma indexado de una de las partículas de VC, con una estructura cristalina equivalente al NaCl y un parámetro de red de $a=4.18\text{ \AA}$.

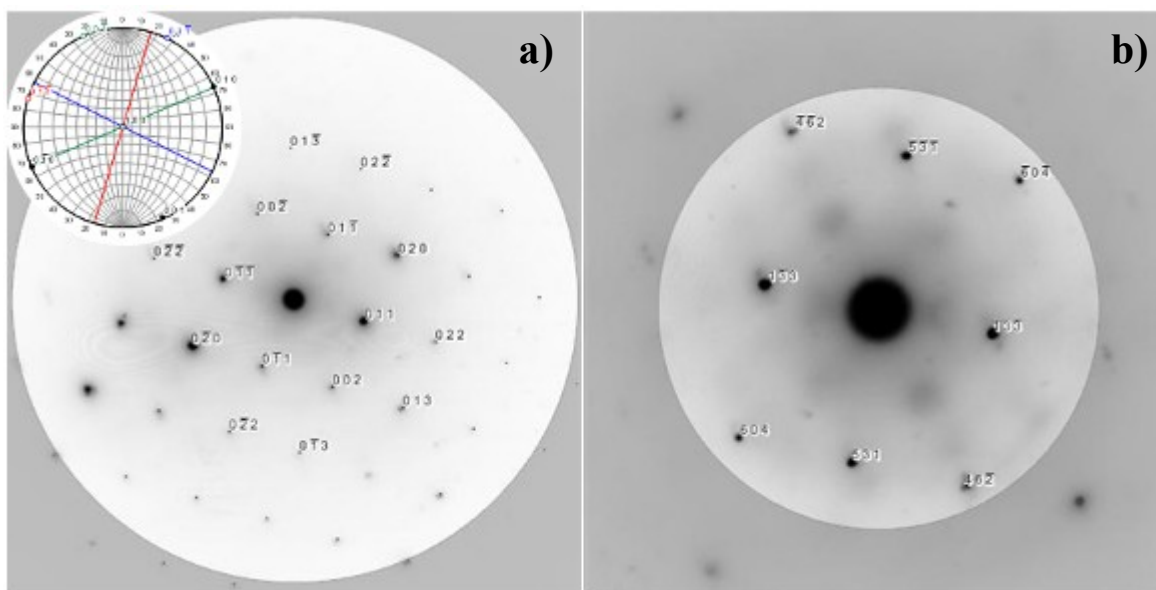


Fig. 3.25 (a) Difractograma indexado de una placa de martensita de V que se muestra en la imagen de la Fig. 3.22 obtenida mediante microscopía TEM. El estereograma muestra la orientación de las placas que presentan contraste oscuro en la imagen. (b) Difractograma indexado de un dispersoide de carburo de vanadio.

La formación de una fase BCT en el interior de las islas de V, y la formación de estructuras ordenadas de martensita, podría atribuirse a las tensiones inducidas por la presencia de O [16]. Sin embargo el contenido de oxígeno en la aleación es muy inferior al requerido para la formación observada ya que es necesario un contenido de oxígeno neto del orden del 2 % (ver Tabla 3.1). Una posibilidad sería que la distribución de O fuese muy heterogénea, pero el análisis de la microestructura mediante TEM-STEM y EDX ha mostrado que el O se encuentra distribuido homogéneamente en el V [17]. Por lo tanto, la transformación BCT se ha atribuido a la pérdida de estabilidad de la estructura BCC, cuando los granos de V se encuentran fuertemente deformados elásticamente.

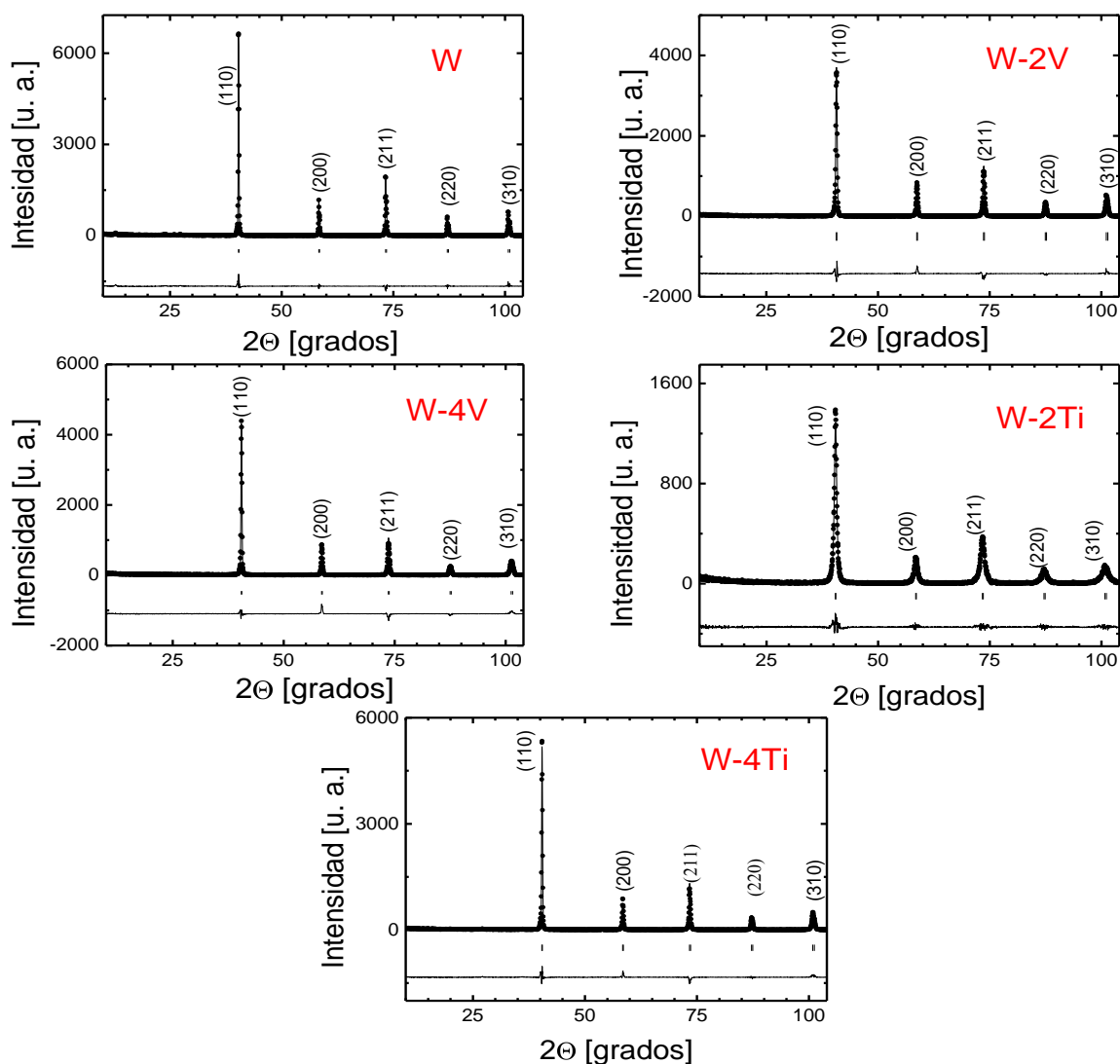


Fig. 3.26 Diagrama de difracción de rayos-X experimental del W y de las aleaciones W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti consolidados por HIP. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua con el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continúa en la parte inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

El W y V presentan una gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica, siendo $\alpha_W = 4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ y $\alpha_V = 8.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ respectivamente. Las islas de V crecen durante la producción del material a alta temperatura mediante HIP. Durante el enfriamiento la diferencia de los coeficientes de expansión térmica da lugar a la formación de un fuerte campo de tensiones en el V y la desestabilización de la estructura BCC, desencadenando la formación de martensita BCT.

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X.

Los espectros de difracción de rayos-X del material consolidado por HIP, se han analizado por el método de Rietveld utilizando el programa Fullproff (Fig. 3.26). La estructura cristalográfica corresponde en todos los casos a una cúbica centrada en las caras BCC.

En los difractogramas de las aleaciones de W-V no se detecta el V. Esto sugiere que el porcentaje total de vanadio presente en las islas de V debe estar por debajo del rango de detección del difractómetro, que se estima en torno al $\sim 1-2$ w.t. %. En la Fig. 3.10 se observa que los parámetros de red para las aleaciones consolidadas que contienen V, son significativamente menores con respecto al W puro, lo que indica la formación de una solución sólida del V en el W. Esto se debe a que el radio iónico del V, es menor que el de los átomos de W. La diferencia del parámetro de red de las aleaciones de W-V respecto al W puro aumenta con el contenido de V y se encuentra en concordancia con los resultados encontrados en la literatura [5].

En los difractogramas de las aleaciones consolidadas por HIP, W-2Ti y W-4Ti no se observan picos del Ti. Como en el caso de las aleaciones de W-V, esto implica que el porcentaje total de Ti presente en las islas de Ti es inferior al rango de detección del difractómetro $\sim 1-2$ w.t. %.

Material	$\rho_{th} (g/cm^3)$	$\rho_{exp} (g/cm^3)$	$\rho_{exp}/\rho_{th} (\%)$
W	19.25	18.79 (0.12)	97.63
W-2V	18.46	18.18 (0.28)	98.52
W-4V	17.73	17.58 (0.31)	99.19
W-2Ti	18.07	18.11 (0.35)	100.26
W-4Ti	17.02	17.16 (0.52)	100.80

Tabla 3.2 Resultados de la densidad teórica y experimental correspondientes a las aleaciones consolidadas.

Densidad de los materiales consolidado por HIP

La densidad final del material sinterizado nos permite conocer el grado de consolidación conseguido. La Tabla 3.2 muestra la densidad experimental determinada mediante picnometría de He. La densidad teórica se ha calculado aplicando la regla de las fases. El W puro exhibe la menor densidad relativa, aunque ésta es del 97.63 % de la teórica, de los materiales producidos. Los resultados prueban que la adicción de V y Ti al W, junto con la ruta de procesamiento pulvimetalúrgica, aumenta la densificación de las aleaciones, siendo el Ti el elemento que permite obtener una completa densificación incluso para bajos contenidos de Ti [1, 10, 18].

Microdureza de los materiales consolidado por HIP

La microdureza Vickers se ha medido aplicando una carga de 2.9 N durante 20 s, mediante el uso del microindentador Technology Europe HSC-1000 tester. Los resultados obtenidos a temperatura ambiente se muestran en la Fig. 3.27. Las medidas de microdureza para el W puro son próximas a los valores encontrados en la literatura [19-22]. Los valores de microdureza para las aleaciones W-V y W-Ti son considerablemente superiores al obtenido en W puro e incluso a superiores a algunos valores encontrados en la bibliografía [1, 12]. Las aleaciones de W-V y W-Ti presentan una microdureza similar y no se observan diferencias importantes para contenidos de V y Ti inferiores a un 4 %.

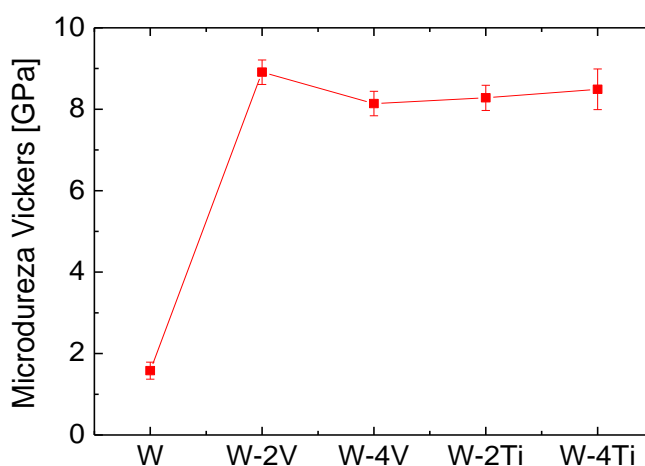


Fig. 3.27 Microdureza del W de las aleaciones W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti.

3.2 Materiales de W reforzadas (W-1La₂O₃ y W-1Y₂O₃)

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al procesado y producción de aleaciones de W reforzadas con nanopartículas de Y₂O₃ y La₂O₃ (W-ODS).

3.2.1 Caracterización del proceso de aleado mecánico

Los materiales W-1La₂O₃ se denotarán como W-La y W-1Y₂O₃ como W-Y. El tiempo de molienda para el W-La fue 10 h y para el W-Y fue 20 h.

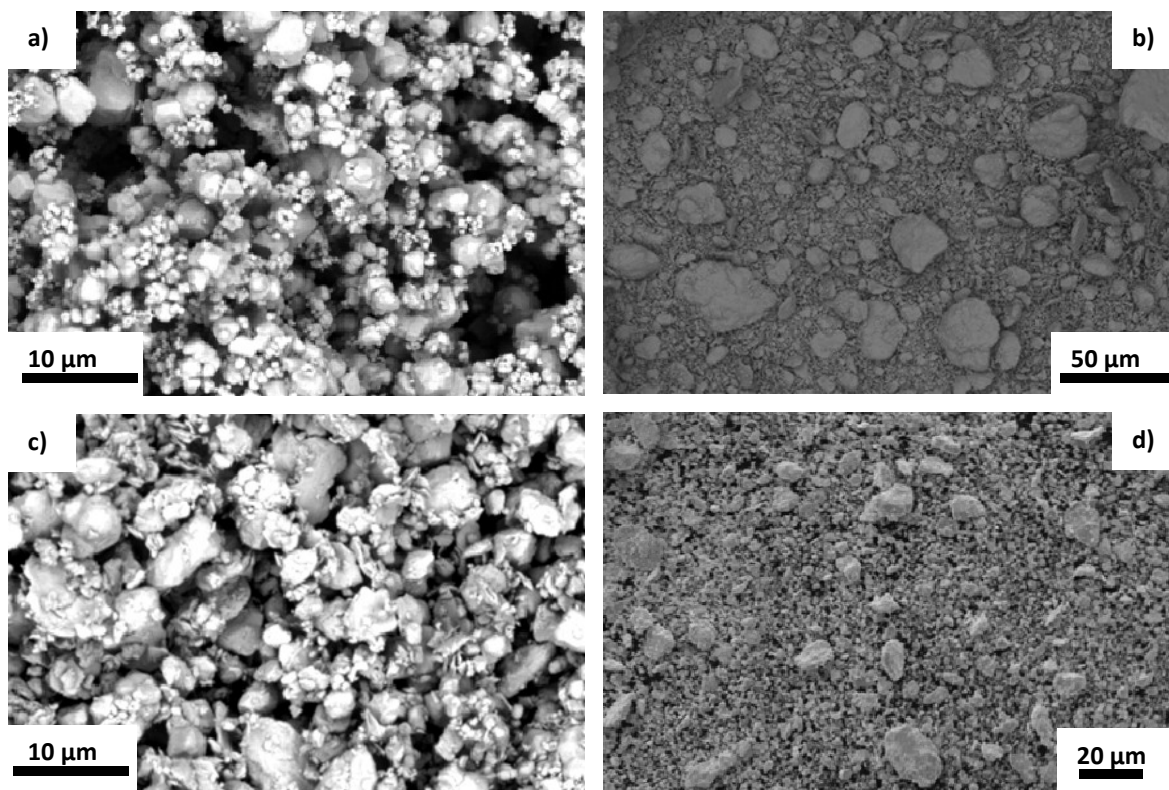


Fig. 3.28 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo mezclado (a) y molido (b) de la aleación W-La, así como, del polvo mezclado (c) y molido (d) de la aleación W-Y.

Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

La Fig. 3.28 muestra las imágenes obtenidas por SEM de los polvos del material mezclado y molido para W-La y W-Y. En ellas puede apreciarse la reducción del tamaño de partícula experimentado por el polvo tras el molido. Tras el mezclado, tanto para W-La, como para W-Y se observa la formación de agregados de La_2O_3 y de Y_2O_3 , respectivamente. Esto muestra que durante el mezclado tiene lugar una agregación de las partículas nanométricas de La_2O_3 e Y_2O_3 . Tras el molido se observa un polvo homogéneo con un tamaño de partícula reducido. El hecho de que no se observen partículas de La_2O_3 o Y_2O_3 , implica que durante el molido las partículas de Y_2O_3 y La_2O_3 se han distribuido bien y probablemente dispersado dentro de las partículas de W [3, 12].

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X

Los espectros de difracción del polvo tras el mezclado y tras el molido de W-La y W-Y se muestran en la Fig. 3.29. Se observa que los picos de difracción corresponden a la estructura cristalográfica cubica del W (BCC). Tras el mezclado, no aparecen las reflexiones de Bragg, correspondientes a La_2O_3 o Y_2O_3 , dado que el porcentaje de estos óxidos presentes en el material está por debajo del rango de detección del difractómetro ($\sim 1\text{-}2$ w.t. %). Tras la molienda los picos

de Bragg se ensanchan debido a la disminución del tamaño de los dominios cristalinos y a la deformación inducida durante el proceso de molienda.

En la Tabla 3.3 se presentan los parámetros de red, tamaño de crystallite y deformación durante el procesado de los polvos. Tras la molienda el tamaño de crystallite es mayor para W-La que para W-Y, sin embargo, la deformación introducida es mayor para W-Y que para W-La. Esto implica que la deformación introducida en el W es mayor al añadir Y_2O_3 que La_2O_3 . El tamaño de crystallite es menor para el W, que para los W-ODS, siendo el mayor tamaño de crystallite el obtenido tras la adicción de La_2O_3 .

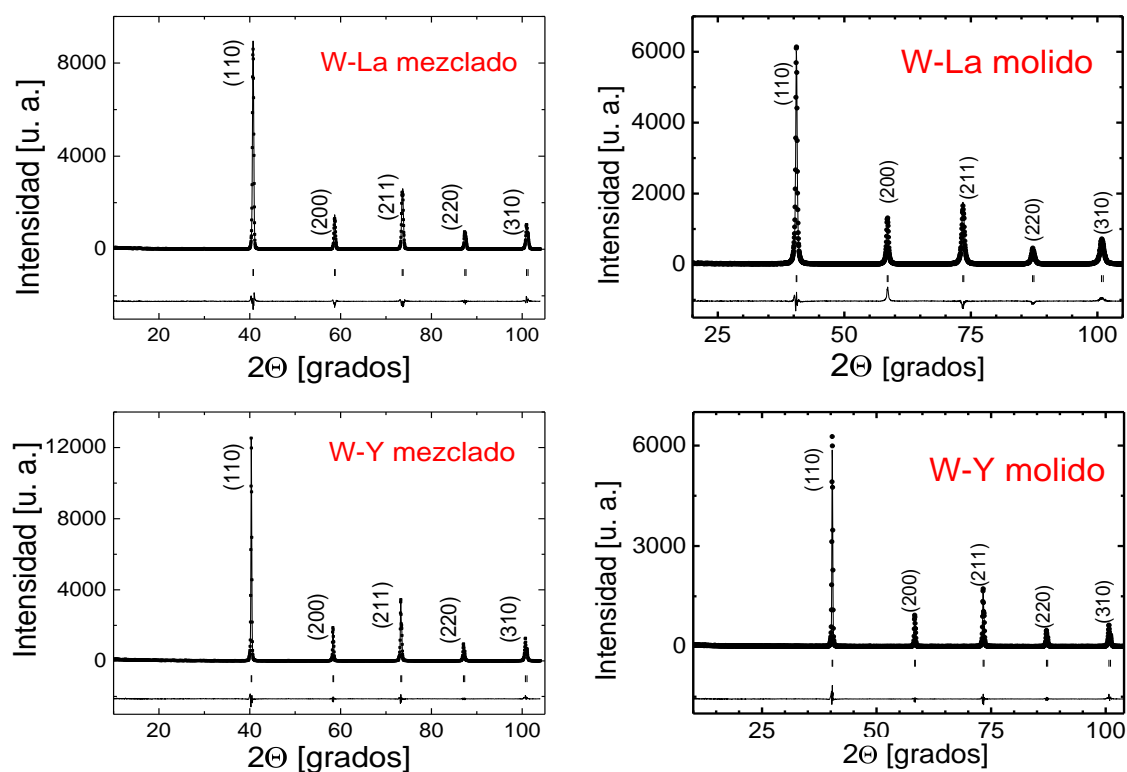


Fig. 3.29 Diagrama de difracción de rayos-X experimental de las aleaciones W-La y W-Y tras la mezcla y molido. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua es el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continúa en la parte inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

Aleación	$a_{mezclado}$ (Å)	a_{molido} (Å)	a_{HIP} (Å)	Tamaño de crystallite (Å)
W-Y	3.165 (4)	3.166 (6)	3.166 (4)	720 (20)
W-La	3.166 (7)	3.167 (4)	3.167 (5)	1160 (20)

Tabla 3.3 Parámetros de red, tamaño de crystallite y deformación interna del polvo tras la molienda del W-La y W-Y.

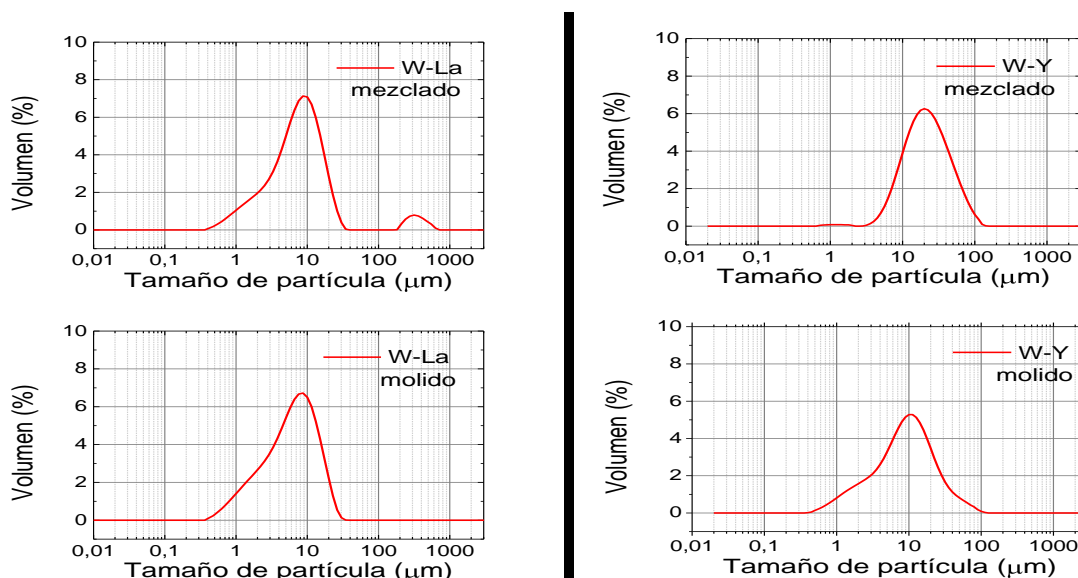


Fig. 3.30 Distribución del tamaño de partícula para las aleaciones W-Y y W-La.

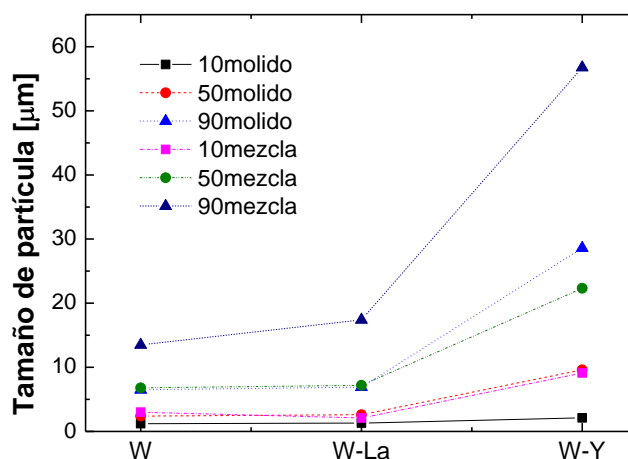


Fig. 3.31 Distribución del tamaño de partícula en función de las fracciones parciales a un 10, 50 y 90 % vol, para polvo mezclado y molido de las aleaciones W-La y W-Y. Se introducen los valores del W como referencia.

Análisis de la distribución del tamaño de partícula

Tras las etapas de mezcla y molido se ha realizado el análisis de la distribución de partícula mediante la técnica de Laser Light Scattering. En la Fig. 3.30 se muestra la distribución de tamaño de partícula para W-La y W-Y, de los polvos iniciales tras el proceso de mezcla y de molienda. Tras el proceso de molienda se observa como las distribuciones de tamaños de partículas se desplazan a tamaños más pequeños, produciéndose un refinado en el tamaño de las partículas, este resultado es característico de un polvo con una buena distribución de tamaños, que es lo deseado

para producir un material de tamaño de grano reducido y alta densificación [3, 7, 23, 24]. Los resultados obtenidos para las aleaciones de W-ODS se resumen en la Fig. 3.31.

Los polvos de partida de W para W-La presentaba un tamaño medio de partícula de 7 μm y para W-Y de unas 20 μm , mientras que para el W de referencia el valor medio era de 4 μm . En todos los casos se produce una disminución clara del tamaño de partícula. Como muestra la Fig. 3.30, el tamaño medio de partícula para el 90 % de la distribución del polvo molido W-Y pasa de 56 μm a unas 23 μm tras 20 h de molido.

Análisis de la composición química

Los contenidos de C y O tras la mezcla, el molido y el consolidado por HIP medidos mediante LECO se muestran en la Tabla 3.4. El contenido de impurezas de C y de O en W puro, W-La y W-Y tras ser consolidadas, son similares. Estos valores se mantienen muy cercanos a los iniciales de los polvos de partida en todos los casos. Este resultado muestra que la contaminación de los polvos por elementos ligeros, durante la manipulación del proceso de producción, puede considerarse despreciable. En comparación con los resultados del W, en los materiales ODS se observa una mayor contenido intrínseco de O, debido a la introducción de óxidos como fase de refuerzo.

Material	w.t. % Carbono			w.t. % Oxígeno		
	Mezclado	Molido	HIP	Mezclado	Molido	HIP
W	0.002 (1)	0.006 (1)	0.004 (1)	0.071 (1)	0.526 (1)	0.321 (1)
W-Y	0.003 (1)	0.007 (1)	0.004 (1)	0.152 (1)	0.487 (1)	0.353 (1)
W-La	0.003 (1)	0.007 (1)	0.005 (1)	0.160 (1)	0.469 (1)	0.342 (1)

Tabla 3.4 Contenido de impurezas ligeras de C y O (en peso wt. %) de los polvos de la mezcla y el molido y el material consolidado por HIP del W de referencia y las aleaciones W-La y W-Y.

3.2.2 Análisis de los materiales después del consolidado por HIP.

Caracterización microestructural

En la Fig. 3.32 se muestra la microestructura de la aleación W-La. Puede apreciarse la formación de regiones ricas en Lantano. Estas zonas se corresponden con óxidos ricos en La y aparecen entre los bordes de grano y en las zonas correspondientes a poros o cavidades. No obstante en el mapa elemental mostrado en la Fig. 3.32-(c) se observan partículas finas de La_2O_3 dispersas en el interior de los granos de W. Además se aprecian la presencia de una porosidad remanente en forma de poros irregulares, como era de esperar dada la baja densidad relativa medida para este material [25].

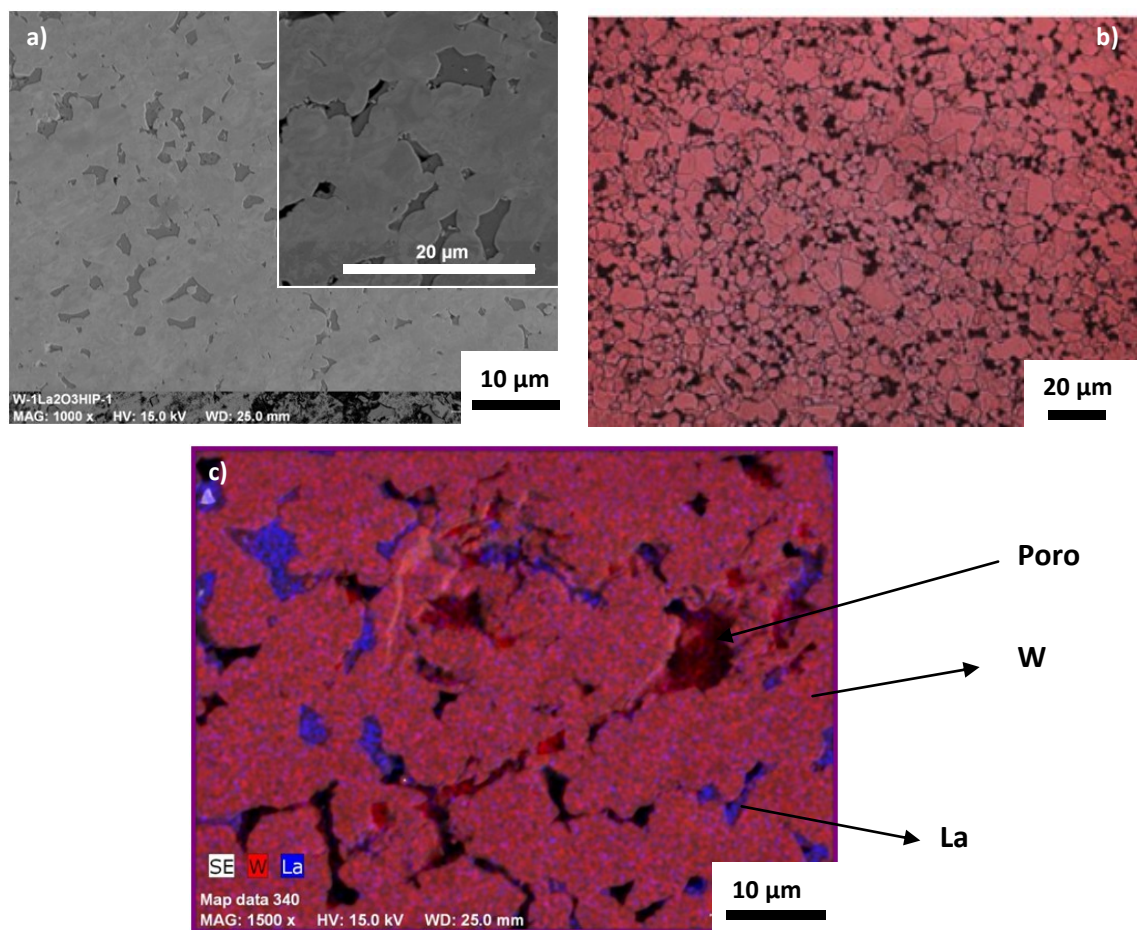


Fig. 3.32 Microestructura de la aleación W-La. a) Imagen BSE mostrando regiones ricas en Lantano (gris oscuro), las zonas negras corresponden a poros. b) Imagen óptica de la microestructura tras ataque químico para revelar los poros y fronteras de grano/partícula. c) Imagen SEM filtrada en energías para distinguir los distintos elementos (azul: La, rojo W).

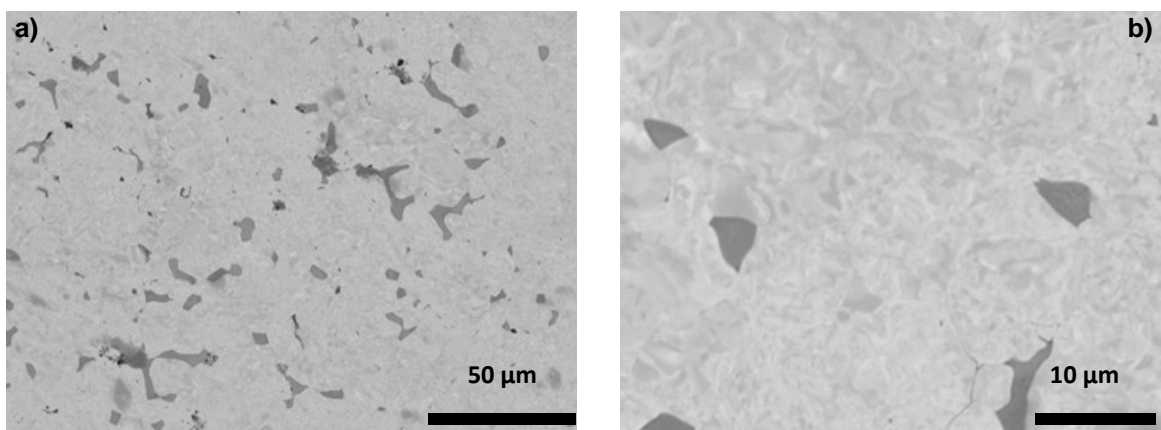


Fig. 3.33 Microestructura por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) de la aleación W-Y.

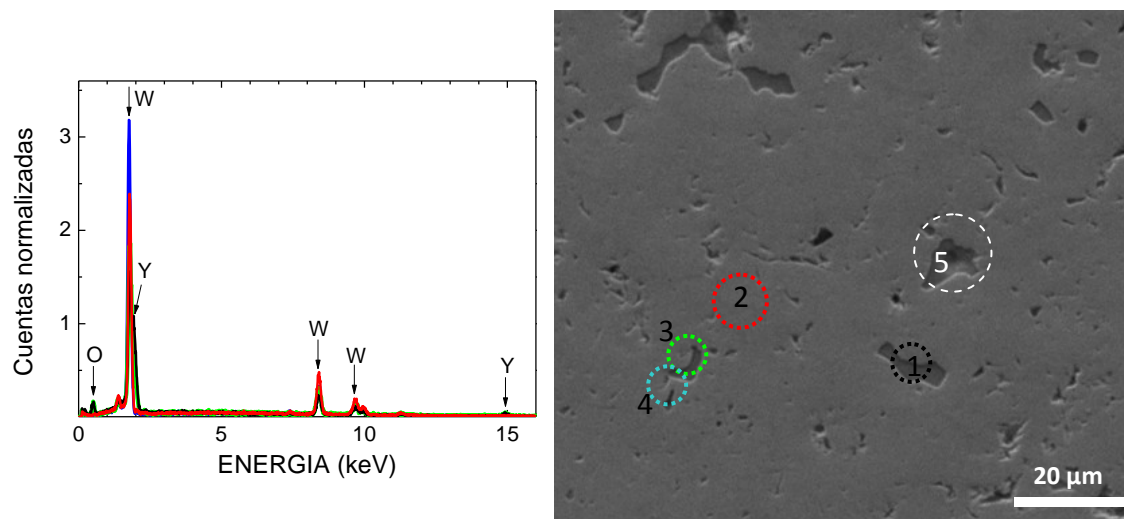


Fig. 3.34 Espectro puntual EDX de las regiones marcadas en la microestructura de la aleación W-Y. En los puntos 2 y 4 no hay señal de O e Y, que si se observan en las zonas 1 y 3.

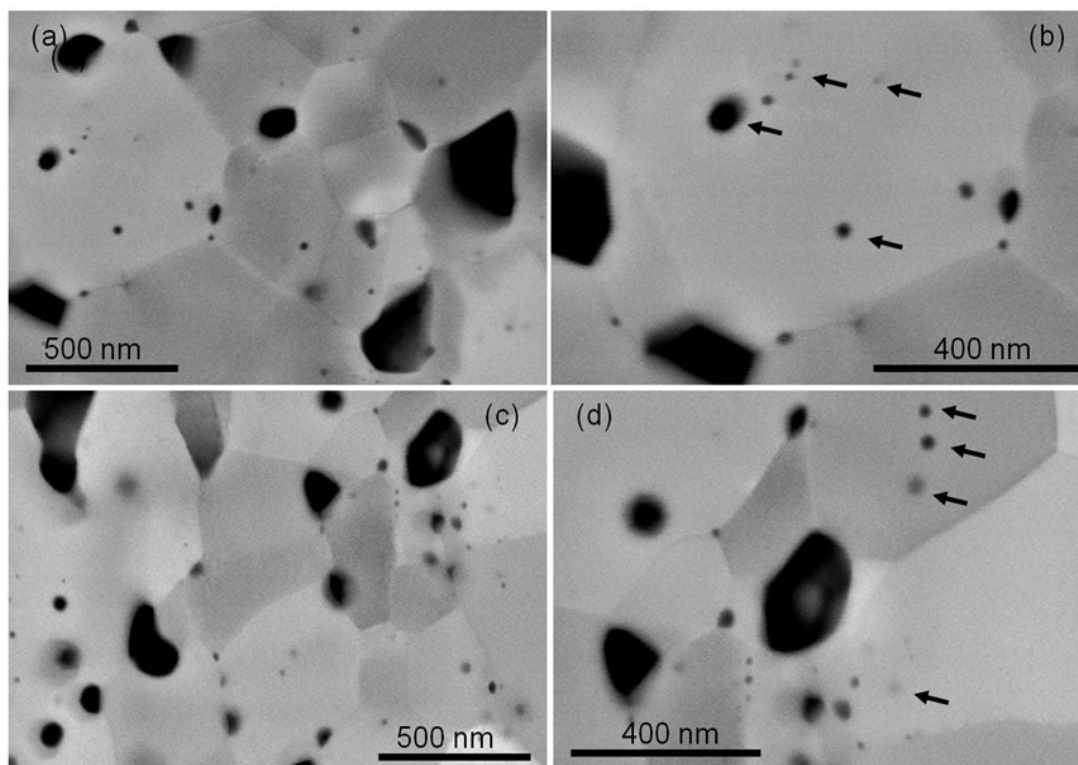


Fig. 3.35 Microestructura por X-SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) de la aleación W-La (a)-(b) y W-Y (c)-(d).

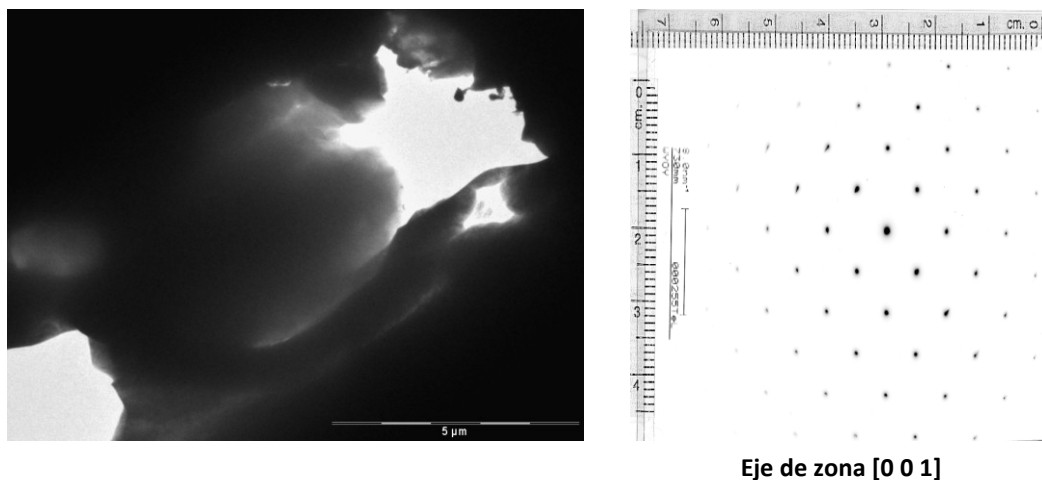


Fig. 3.36 Imagen por TEM de una zona de W-Y junto con su diagrama de difracción.

La microestructura del W-Y se muestra en la Fig. 3.33 y Fig. 3.35. Se aprecia una estructura ultrafina de granos de W, con islas ricas en Y_2O_3 en los límites de grano de W y también con Y_2O_3 distribuida dentro de los granos. Además se aprecia porosidad que aparece principalmente en las uniones entre los granos de W. Los óxidos intergranulares ricos en Y, parecen formarse durante el tratamiento por HIP, ya que no se observan fases ricas en Y en las imágenes por microscopía SEM de los polvos de W-Y tras el molido.

La medidas puntuales de EDX de la Fig. 3.34 confirman estos resultados; las áreas 1 y 3 son áreas ricas en óxidos ricos en Y, en los puntos 2 y 4 son zonas con ausencia de O e Y (el punto 4 corresponde a un poro). En otras zonas como la 5 se observa como alrededor de los poros aparece una fase que contiene O e Y. Estas medidas se encuentran en concordancia con los resultados encontrados en la literatura en [26-27]. Cabe recordar que una dispersión del 1 wt. % de monopartículas no sería observada por EDX en el equipo SEM utilizado.

Este tipo de microestructura se aprecia mejor en la Fig. 3.35-(c)-(d), donde se observan pequeñas partículas submicrométricas intragranulares ricas en O e Y, con morfología esférica, junto con partículas intergranulares de mayor tamaño y de aspecto irregular.

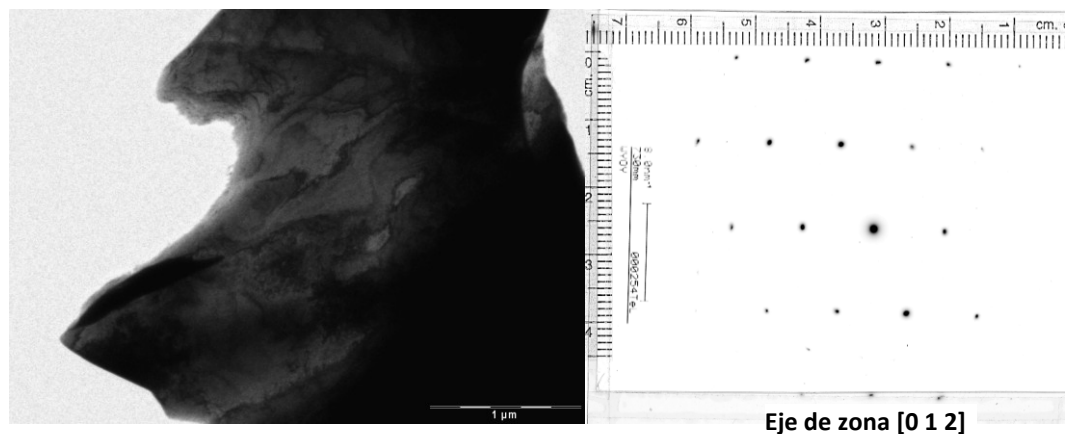


Fig. 3.37 Imagen obtenida por TEM de W-Y, junto con un diagrama de difracción de la zona.

Para el estudio de su microestructura mediante TEM se prepararon muestras a partir de discos de 3 mm de diámetro, mediante técnicas metalográficas tradicionales seguidas de un adelgazamiento por electropulido en una pulidora de dos chorros TECHNUPOL®-5 a baja temperatura, -30 °C.

En Fig. 3.36 y Fig. 3.37 se muestran las imágenes por TEM del W-Y. En las imágenes se aprecian granos de W de dos tamaños, unos de alrededor de 1 μm y otros de alrededor de 250 nm o inferiores. Estos granos de W y sus fronteras de grano están libres de precipitados y el análisis por EDX no detectó la presencia de impurezas. Al lado de la imagen se presenta el correspondiente diagrama de difracción de la matriz de W con el eje de zona $[0\ 0\ 1]$ y $[0\ 1\ 2]$.

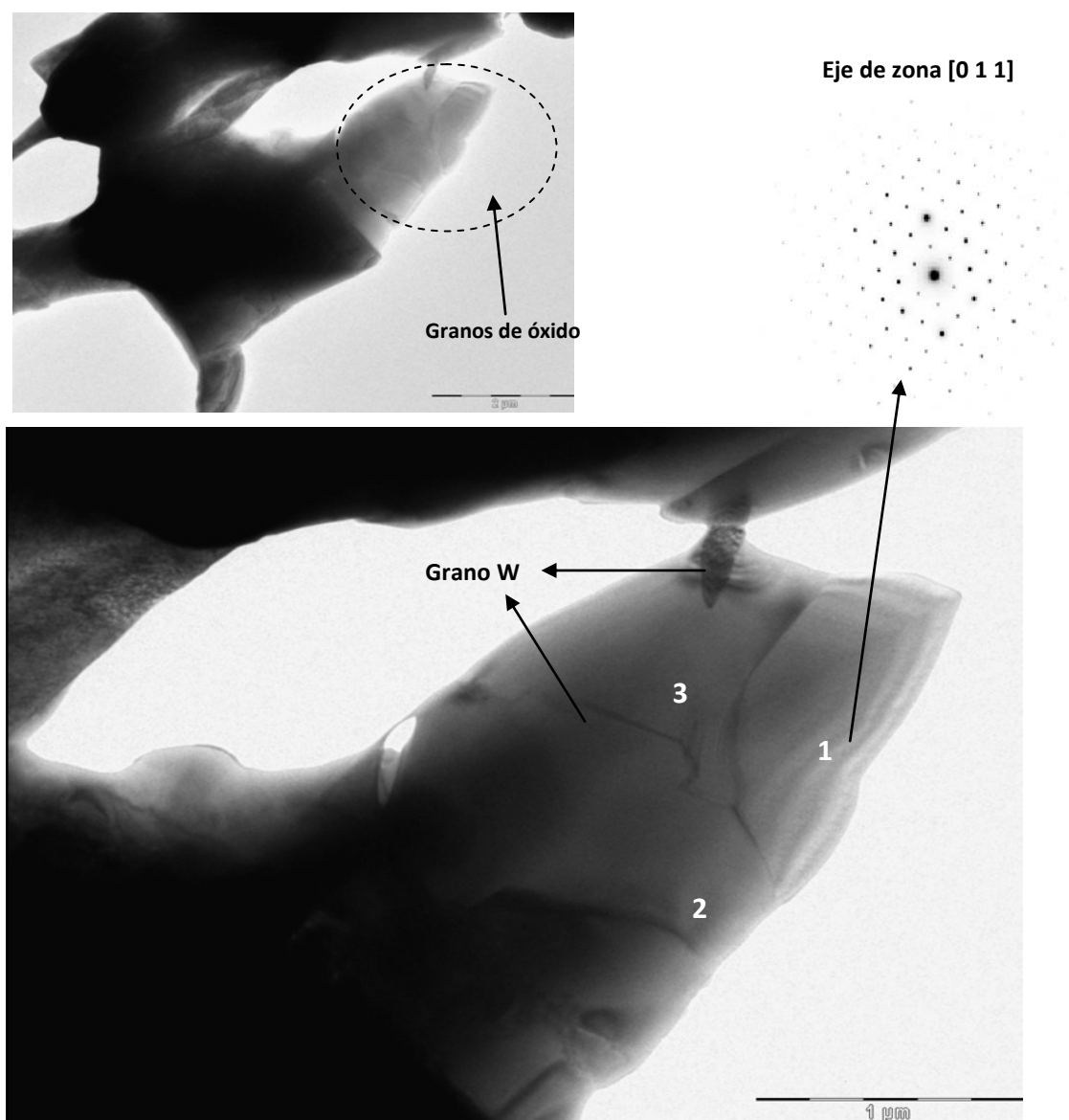


Fig. 3.38 Imágenes por TEM donde se muestran granos de óxidos complejos de W-Y.

En algunas áreas de la muestra W-Y, se observan pequeños granos que contienen Y, O y W. Como puede observarse en la Fig. 3.38, estos granos se encuentran al lado de granos de W. Los granos tienen tamaño entre 0.6 y 1 μm .

El tamaño de las partículas en el interior de la matriz varía en un amplio rango de tamaños, entre 2-100 nm. Como se observa en la Fig. 3.39, su morfología tiende a ser esférica, con un valor de la razón de aspecto cercano a 1 para las partículas de pequeño tamaño (inferior a 50 nm). La composición química de las nanopartículas fue estudiada por EDX, obteniéndose en todos los casos que su composición correspondía a partículas ricas en O e Y. La densidad de partículas de refuerzo calculada a partir de las imágenes de TEM es alta, siendo su valor estimado en torno a $\sim 3,8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. En la Fig. 3.40 se muestra la distribución de tamaños de dichas partículas esferoidales. La distribución del diámetro de las partículas presenta una moda de $(19.9 \pm 1.0) \text{ nm}$, que aproximadamente corresponde con el tamaño de partida del polvo nanométrico de Y_2O_3 .

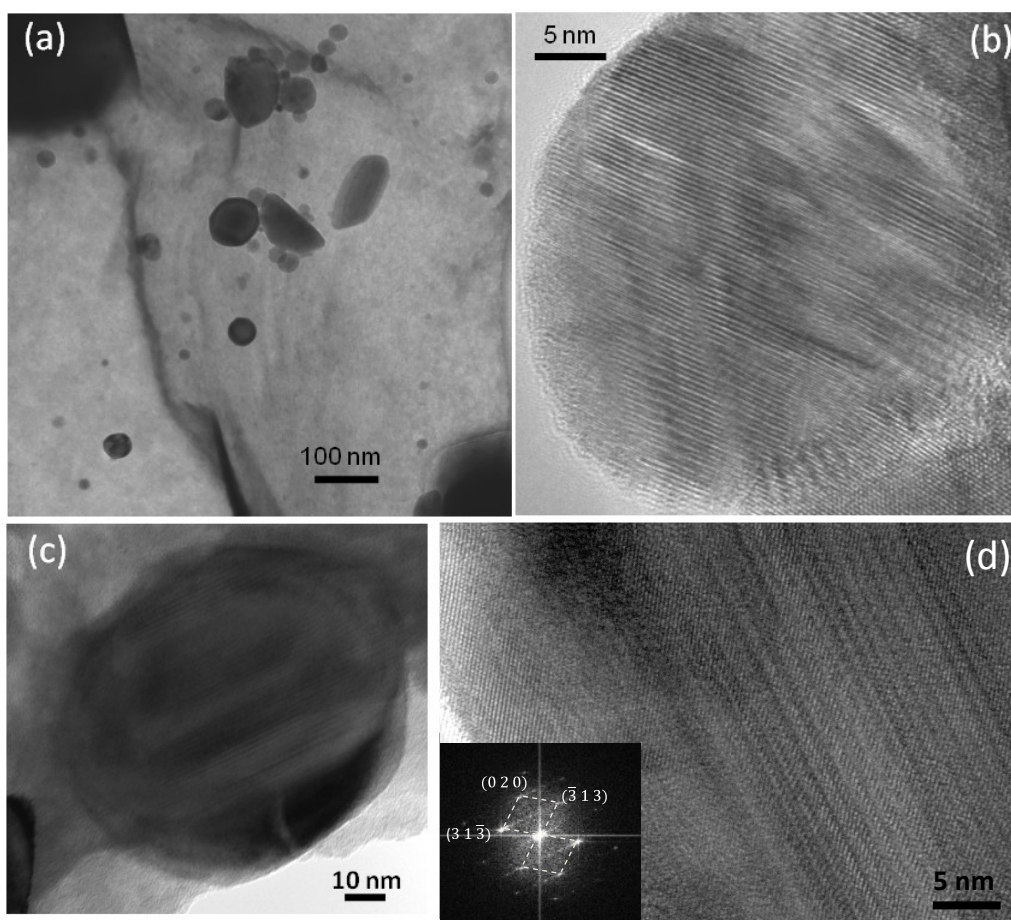


Fig. 3.39 (a) Imagen TEM mostrando las partículas de Y_2O_3 dispersas en la matriz de W. (b)-(d) Imágenes de alta resolución donde se observa el carácter cristalino de las partículas de refuerzo. (d) imagen HRTEM de una nanopartícula de Y_2O_3 junto con la correspondiente FFT mostrando la pseudodifracción indexada donde se observa que la estructura cristalina que corresponde a la monoclinica, y la presencia de faltas de apilamiento.

Dichas partículas presentan un claro carácter cristalino como se observa en la Fig. 3.39-(d). Mediante HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) se observó que las partículas no eran coherentes con la matriz. Su estructura cristalina fue analizada mediante análisis de transformada de Fourier (FFT fast Fourier transform) de las imágenes de HRTEM. Ello permitió establecer que las nanopartículas presentan una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red aproximados de $a=13.91 \text{ \AA}$, $b=3.49 \text{ \AA}$, $c=8.612 \text{ \AA}$ y $\beta=100.12^\circ$, los cuales están en buen acuerdo con que dichas partículas correspondan a Y_2O_3 en fase monoclinica (ver Fig. 3.39-(d)). Numerosas nanopartículas parecen presentar faltas de apilamiento, como se puede observar en Fig. 3.39-(b). Los patrones obtenidos por FFT de la imágenes de HTREM muestran rayas “*streaks*”, revelando la presencia de una gran densidad de faltas de apilamiento en las partículas de Y_2O_3 [28].

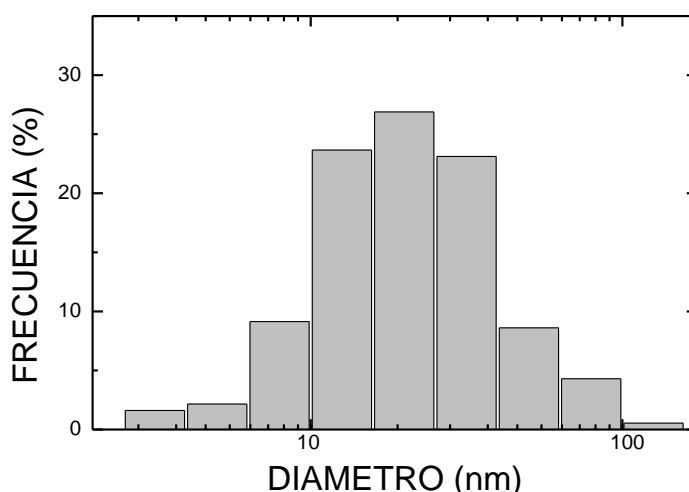


Fig. 3.40 Distribución de tamaños de partículas de Y_2O_3 en la matriz de W.

La Fig. 3.41-(a) corresponde a una imagen de HRTEM de W-La mostrando el detalle de una nanopartícula de La_2O_3 en la matriz de W. El patrón de FFT correspondiente a una región de la partícula se muestra en Fig. 3.41-(b). Su indexación ha permitido establecer que las nanopartículas La_2O_3 presentan una estructura cristalina hexagonal, correspondientes con el grupo cristalográfico $P-3m1$, con parámetros de red estimados de $a=b=3.94 \text{ \AA}$ y $c=6.13 \text{ \AA}$. La Fig. 3.41-(c) muestra la FFT de la matriz de W que se corresponde con la estructura cúbica del Wolframio. Las dirección de orientación respecto al plano de observación de la nanopartícula de La_2O_3 $\langle 4 \bar{4} 2 \rangle$, no guarda ninguna relación de coherencia respecto a la de la matriz de W, mostrando que el refuerzo es incoherente con respecto de la matriz.

Estos resultados obtenidos mediante TEM de la dispersión de partículas de refuerzo en el W ODS han sido confirmados mediante experimentos con dispersión de neutrones a bajo ángulo por SANS, que se presentaran posteriormente.

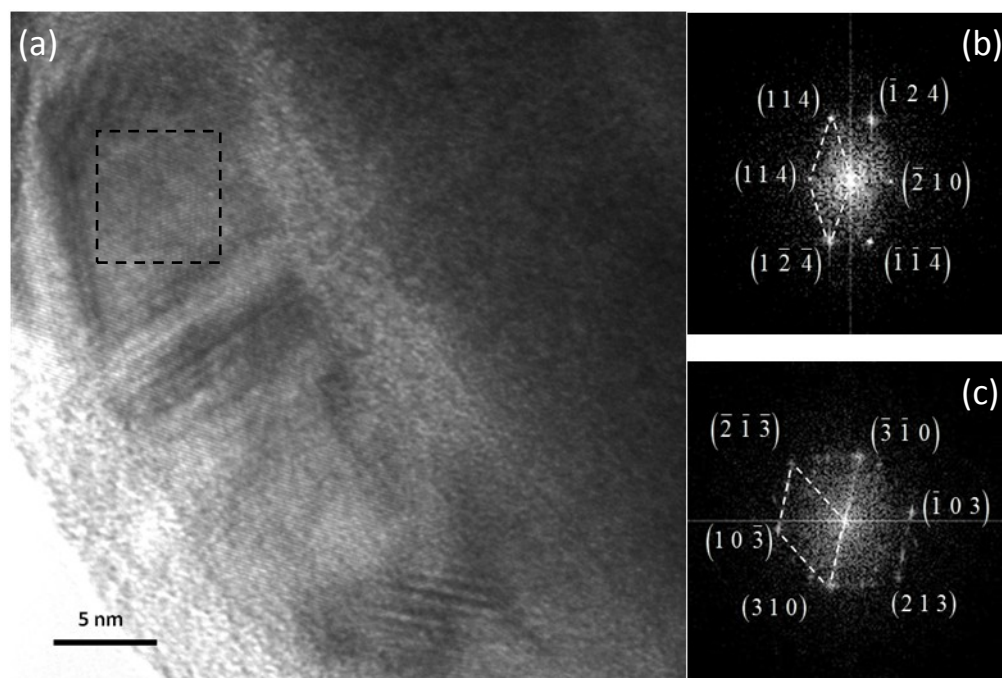


Fig. 3.41 (a) Imagen HRTEM de una partícula de La_2O_3 dispersa en la matriz de W. (b) Pseudodifracción obtenida mediante FFT de la zona recuadrada en la partícula de La_2O_3 mostrada en (a) con su correspondiente indexación, que se corresponde con La_2O_3 hexagonal. En (c) se muestra la FFT obtenida de una región de la matriz de W cercana a la partícula, cuya indexación se corresponde con la estructura del W.

El tamaño de grano de ambos materiales muestra una distribución bi-modal y se observa que la ruta pulvimetalúrgica produce un refinamiento de grano. La distribución de tamaños de grano promedio fue estimada por ECCI (Electron Channeling Contrast Imaging), y se observó que en el material as HIP la distribución se correspondía con dos poblaciones de granos con modas de $\sim 100\text{nm}$ y $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente.

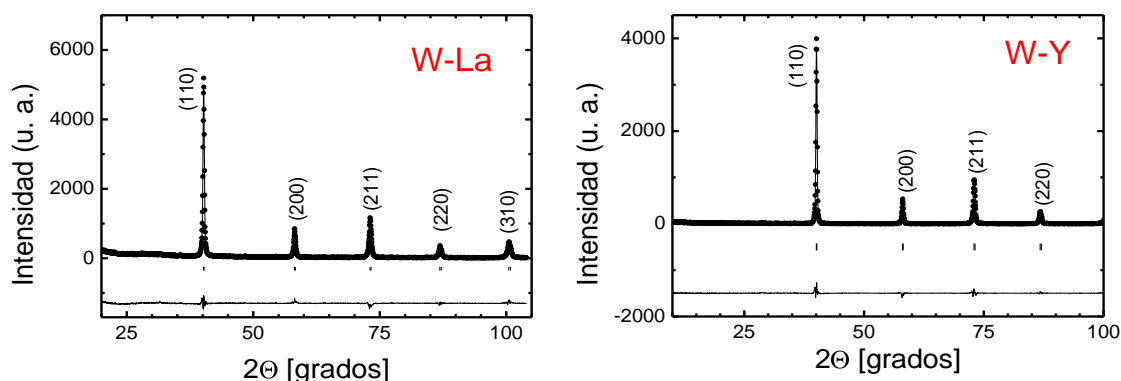


Fig. 3.42 Diagrama de difracción de rayos-X de las aleaciones W-La y W-Y consolidados por HIP. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua con el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua en la parte inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X

Se han obtenido los espectros experimentales de difracción de rayos-X del material consolidado por HIP y se han analizado mediante el método de Rietveld utilizando del programa Fullproff. La Fig. 3.42 muestra tanto el espectro de difracción experimental como el calculado. Sólo se observan los picos de difracción de la red BCC del W, lo que implica que el porcentaje de óxidos de La_2O_3 , e Y_2O_3 está por debajo del rango de detección del difractómetro. Los parámetros de red obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

Densidad de los materiales consolidado por HIP

La densidad final del material sinterizado se ha determinado mediante picnometría de He. Los resultados experimentales se recogen en la Tabla 3.5, dichos resultados se ajustan a los que aparecen en la bibliografía [22-23]. Los resultados de densificación prueban que la adición de Y_2O_3 produce una mejor densificación que la de La_2O_3 .

Material (Referencia)	ρ_{exp} (g/cm ³)	ρ_{th} (g/cm ³)	Densidad Relativa (%)
W-La	17.06	18.83 (0.21)	90.6
W-Y	17.55	19.06 (0.22)	92.1

Tabla 3.5 Resultados de la densidad teórica y experimental correspondientes a las aleaciones consolidadas.

Microdureza de los materiales consolidado por HIP

Los valores de microdureza para las aleaciones W-La y W-Y se muestran en la Tabla 3.6. Los resultados obtenidos muestran que el W-La tiene una dureza superior a la de la aleación con Y_2O_3 a pesar de presentar una densidad inferior. Esto implica que el W-Y es más dúctil que la que tiene La_2O_3 . Estos valores son similares a los encontrados en la bibliografía [21, 23, 24, 29].

Aleación	W-La	W-Y
Microdureza [GPa]	2.61 (0.20)	2.42 (0.18)

Tabla 3.6 Microdureza del W y las aleaciones W-Y, W-La.

3.3 Aleaciones de W-V y W-Ti con ODS (W-2VY, W-4VY, W-4VL_a, W-2TiLa y W-4TiLa)

3.3.1 Análisis durante el aleado mecánico

El tercer grupo de materiales analizados comprende a las aleaciones de W-V y W-Ti reforzados con partículas nanométricas de La_2O_3 e Y_2O_3 (aleaciones ODS). De esta forma podrá compararse el

efecto del refuerzo sobre las aleaciones no reforzadas. Estos resultados junto con los del siguiente capítulo nos ayudarán a entender el proceso de aleación y la distribución de la La_2O_3 y la Y_2O_3 en la matriz de W con V y Ti.

El tiempo de molienda se optimizó para las distintas aleaciones. En general, las aleaciones tuvieron un tiempo de molienda de 20 horas, salvo la W-4VLa que fue molida durante 10 h y la W-4TiLa, que fue molida durante 30 h.

Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

Las Fig. 3.43 y Fig. 3.44 muestran las imágenes de los polvos del material mezclado y molido obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para los materiales que han sido mezclados, las partículas de W, V y Ti son claramente distinguibles (gris claro para el W y gris oscuro para el V y el Ti). Tras la molienda, no se aprecia la presencia de partículas de V o Ti, indicando, en principio, la completa aleación mecánica del V y el Ti con el W, formando así una solución sólida. La morfología del polvo final es similar en todos los materiales, mostrando partículas con forma redondeada o elipsoides oblatos.

Se analizó la evolución de la microestructura interna de las partículas de polvo con el tiempo de molienda, para asegurarse de la buena dispersión de los elementos aleantes. Para ello se prepararon secciones transversales de partículas de polvo mediante técnicas metalográficas tradicionales.

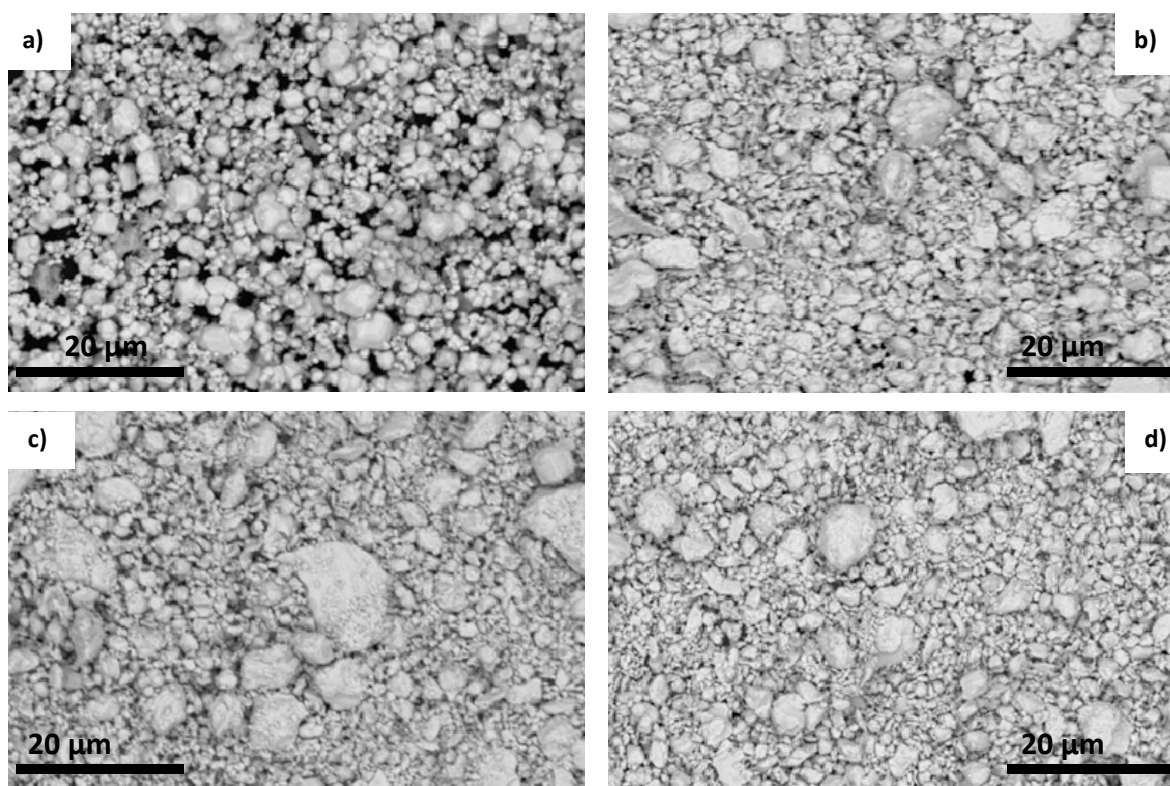


Fig. 3.43 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo mezclado (a) y molido (b) de la aleación W-2TiLa, así como, del polvo mezclado (c) y molido (d) de la aleación W-4TiLa.

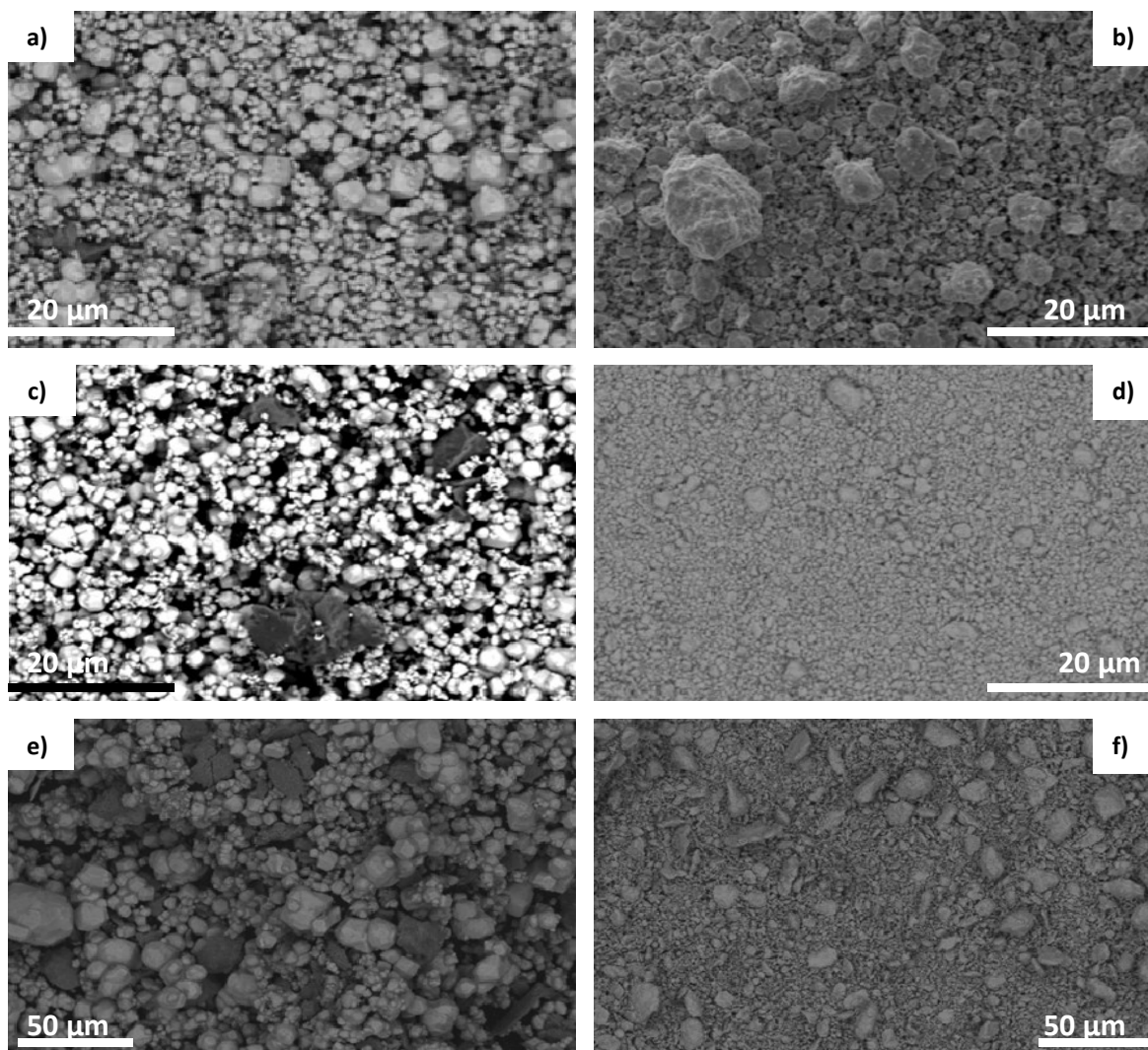


Fig. 3.44 Imágenes por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) del polvo mezclado (a) y molido (b) de la aleación W-2VY. Polvo mezclado (c) y molido (d) de la aleación W-4VY. Polvo mezclado (e) y molido (f) de la aleación W-4VL.

La Fig. 3.45 muestra un ejemplo de la evolución de la microestructura interna con el tiempo de molido. El tiempo mínimo para obtener la completa dispersión del elemento aleante varía con el tipo de elemento, Ti o V, y con la presencia de partículas duras de refuerzo. En las Fig. 3.45-(b)-(d) se puede observar claramente la gran deformación plástica que experimenta el material durante la molienda. En dichas micrografías las líneas con contraste negro no corresponden a zonas con una diferente composición elemental, sino a las regiones donde se ha producido la soldadura fría durante la molienda entre partículas y a pequeñas cavidades. Para tiempos cortos de molienda se observó la presencia de lagunas del elemento aleante en el interior de las partículas de W. El tamaño de dichas lagunas disminuye hasta desaparecer para tiempos suficientemente largos, como se muestra en la Fig. 3.45. Es importante establecer el tiempo mínimo de molienda para conseguir un polvo homogéneo, ya que el contenido en impurezas ligeras como C y O tiende a aumentar con dicho tiempo, como se mostró en la Fig. 3.12. En todos los polvos se ha medido el

contenido inicial y final de C y O para asegurar que durante el proceso de producción y manipulación no se produjo una contaminación accidental (posteriormente se presentará el contenido final de C y O de cada material).

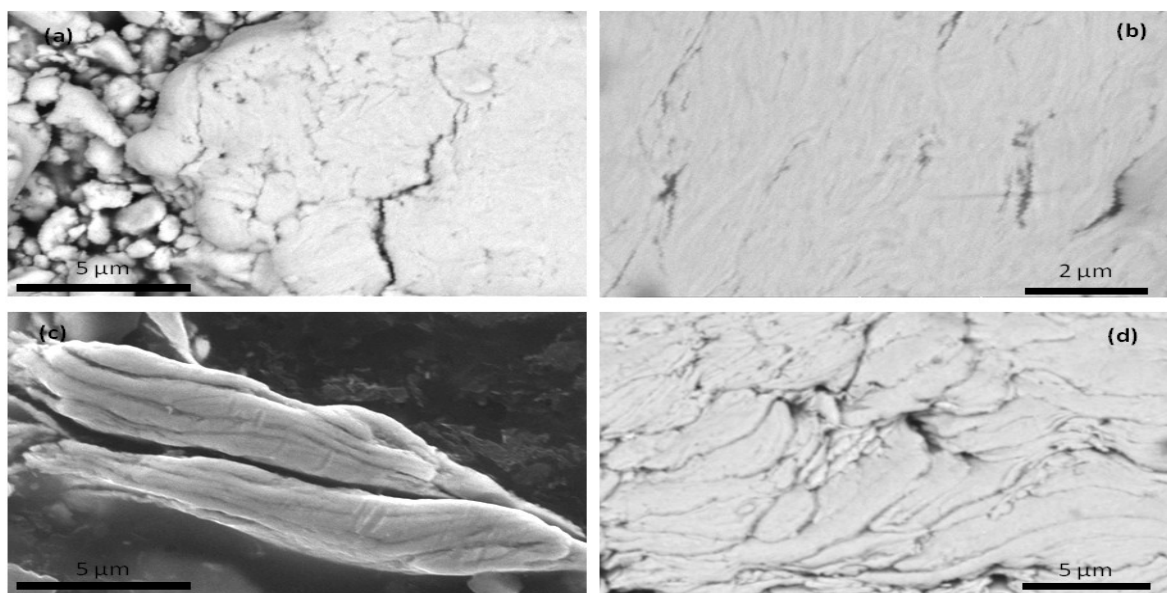


Fig. 3.45 Microestructura del interior de partículas de polvo de (a)-(b) W-4TiLa tras 30 h de molido y de W-4VL a tras 10 h molido. las imágenes SEM-EBS junto con los análisis EDX no mostraron la presencia de islas de Ti o V en la matriz de W (el contraste se debe a diferencias en relieve, uniones entre partículas, o la presencia del material de embutido).

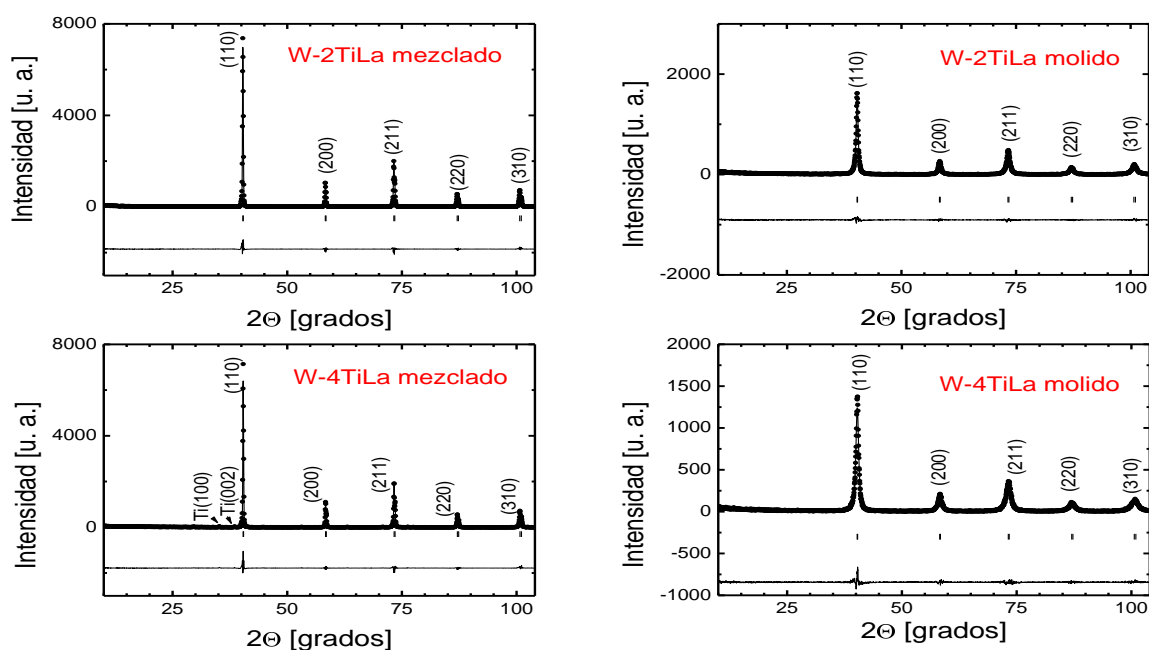


Fig. 3.46 Diagrama de difracción de rayos-X experimental de W-2TiLa y W4TiLa, (círculo sólido) y el ajustado (línea continua) del polvo mezclado y tras la molienda. En la parte inferior se muestra el residuo entre el espectro experimental y ajustado.

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X

En la Fig. 3.46 se muestran los diagramas de difracción de rayos-X del polvo mezclado y molido para las aleaciones de W-Ti con ODS, donde se observan resultados similares a los obtenidos para las aleaciones W-Ti no reforzadas. Los difractogramas de los polvos mezclados muestran picos de baja intensidad correspondiente a la red del α -Ti, junto con los correspondientes a la matriz de W. Tras la molienda, sólo se observan las reflexiones pertenecientes a una red cúbica centrada en el cuerpo BCC.

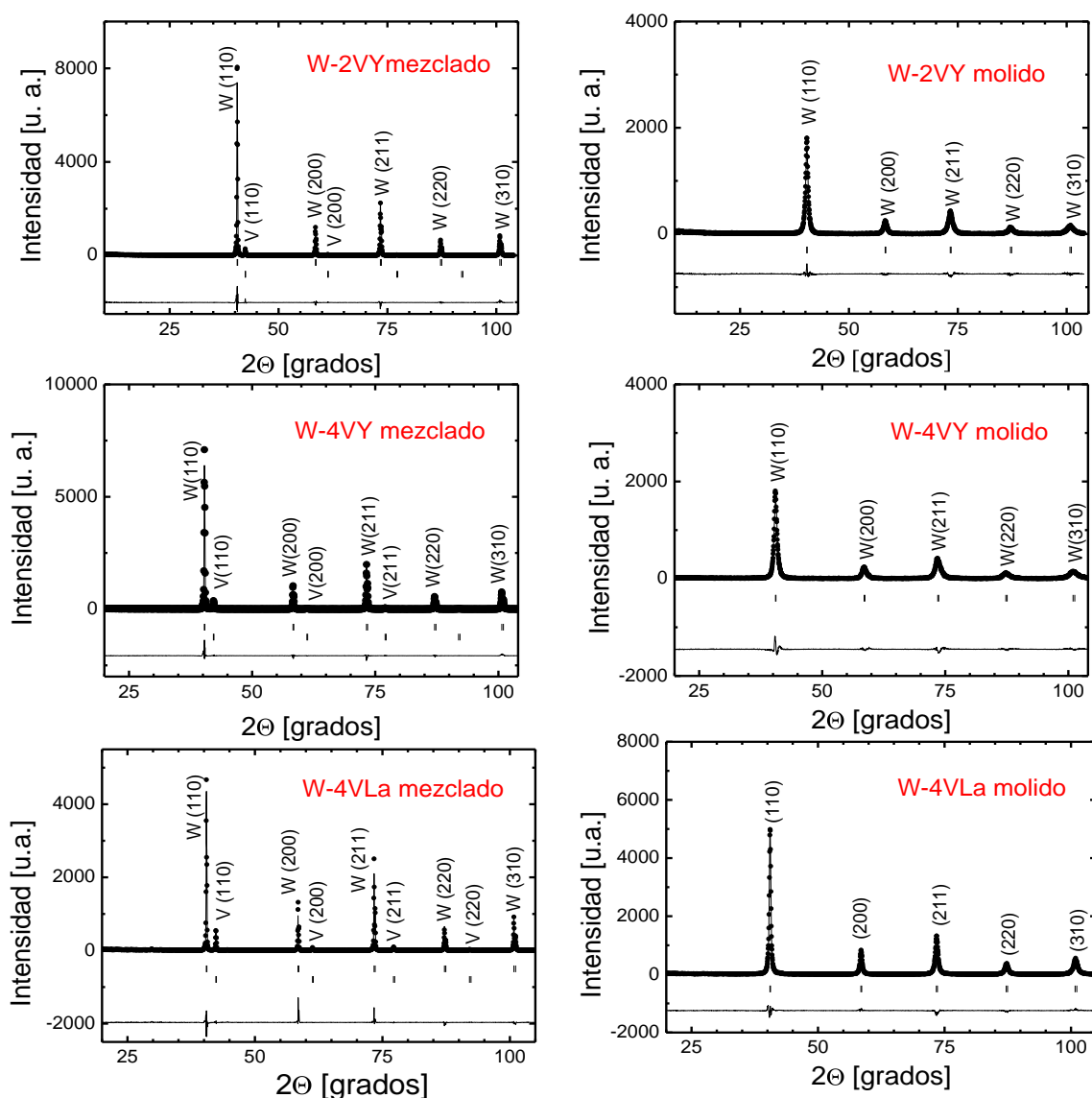


Fig. 3.47 Diagrama de difracción de rayos-X experimental de las aleaciones W-2VY, W-4VY y W-4VLa tras mezcla y molido. Los círculos corresponden al difractograma experimental, la línea continua es el difractograma ajustado. Las líneas verticales corresponden a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua en la parte inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y ajustado.

De forma similar, la Fig. 3.47 muestra los difractogramas de las aleaciones W-2VY, W-4VY y W-4VL a. Como ya se observó en las aleaciones de W-V no reforzadas, tras la mezcla se observan picos de baja intensidad correspondientes a V además de los picos de difracción característicos del W. Tras la molienda, sólo se observan los picos de difracción correspondientes a una única fase BCC, lo que corresponde a la solución sólida del V en la red del W.

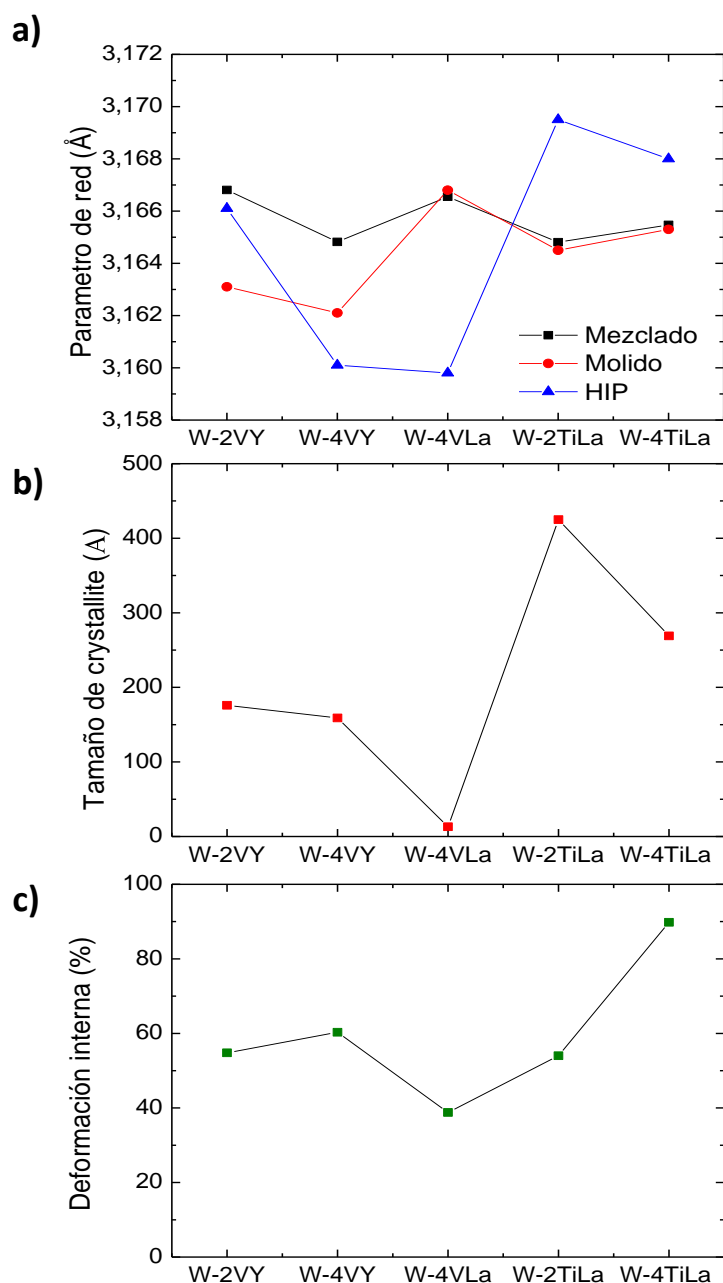


Fig. 3.48 a) Parámetros de red, b) tamaño del crystallite y c) deformación interna del polvo tras la molienda del W-2VY, W-4VY, W-4VL a, W-2TiLa y W-4TiLa.

La Fig. 3.48 muestra los resultados relativos a los parámetros de red, el tamaño de crystallite y las tensiones internas tras la molienda. Tras el mezclado, el parámetro de red es similar en todas las aleaciones, dentro del error experimental, ya que se corresponde con el del polvo de W inicial. En las aleaciones W-2TiLa y W-4TiLa, el contenido de Ti no parece influir apreciablemente en el parámetro de red tras el molido, aunque tras la consolidación por HIP se observa que el parámetro de red disminuye al aumentar el contenido de Ti. Este resultado concuerda con los datos recogidos en [4].

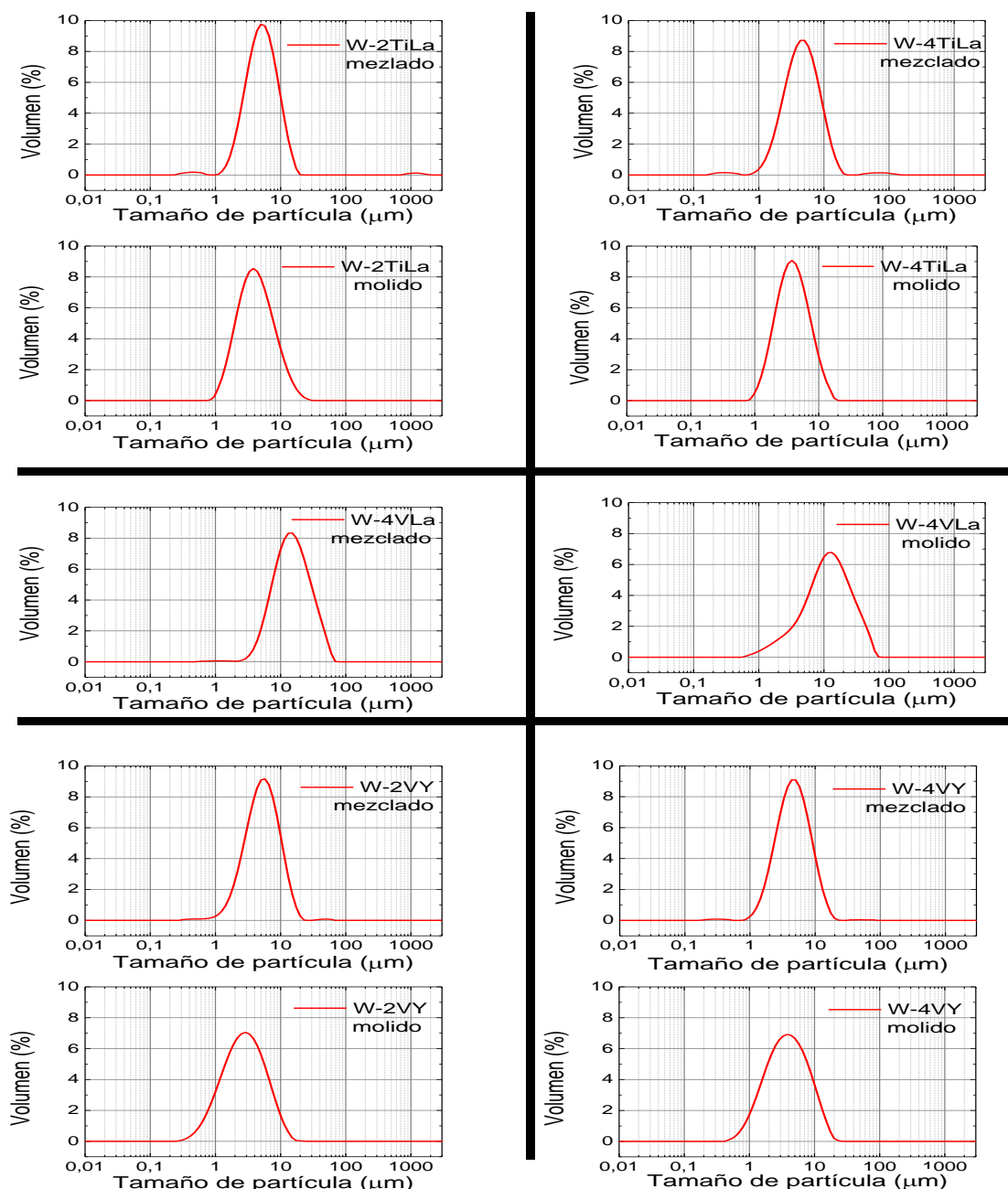


Fig. 3.49 Distribución del tamaño de partícula para las aleaciones W-Ti-La, W-V-La y W-V-Y.

Tras el molido, el parámetro de red de las aleaciones W-2V y W-4V disminuye al aumentar el contenido de V. Esto es lo esperado, ya que el V tiene un radio iónico menor que el W y al aumentar el contenido de V, aumenta su presencia en la red de W [5]. El tamaño de *crystallite* tras el molido es menor para las aleaciones ODS de W-V que en las aleaciones ODS de W-Ti. Finalmente las tensiones internas introducidas por el molido son similares para las aleaciones ODS de W-V y W-Ti, salvo en el caso de la aleación W-4TiLa que presenta una tensión acumulada netamente superior (ver Fig. 3.48-(c)).

Análisis de la distribución del tamaño de partícula

En la Fig. 3.49 se comparan los tamaños de partícula de las diferentes aleaciones tras el mezclado y el molido. En todos los casos el proceso de molienda consigue reducir el tamaño medio de las partículas de polvo.

El tamaño de partida de los polvos elementales fue de 1 a 5 μm para el W, de $<110 \mu\text{m}$ para el Ti, $<40.5 \mu\text{m}$ para el V y entre 15-30 nm para los óxidos de refuerzo. Esto se refleja en la aparición de tres distribuciones de tamaño de partícula en el polvo mezclado (ver Fig. 3.49). Tras la molienda la distribución de tamaños de partícula se vuelve homogénea, como se muestra en la Fig. 3.49.

La Tabla 3.7 recoge el tamaño superior de las partículas para las fracciones de polvo del 10%, 50% y 90% respecto del total. Se observa que mediante la molienda se consigue homogeneizar la distribución de tamaños, un buen aleado y dispersión de la fase de refuerzo en la matriz de W. Para la aleación W-4VLa el tamaño final de partícula es superior al de las otras aleaciones porque el tamaño de partícula del polvo de W inicial era de $<14 \mu\text{m}$ y el tiempo de molienda fue de 10 h.

Aleación	10 % (mm)		50%(mm)		90%(mm)	
	Mezclado	Molido	Mezclado	Molido	Mezclado	Molido
W-4V-0.5Y ₂ O ₃	2.29 (1)	1.51 (1)	4.93 (1)	4.04 (1)	10.33 (1)	10.30 (1)
W-2V-0.5Y ₂ O ₃	2.52 (1)	1.08 (1)	5.61 (1)	2.92 (1)	11.5 (1)	7.38 (1)
W-4V-1La ₂ O ₃	6.96 (1)	2.96 (1)	15.68 (1)	9.92 (1)	35.86 (1)	26.69 (1)
W-4Ti-1La ₂ O ₃	2.16 (1)	1.97 (1)	4.88 (1)	4.15 (1)	10.53 (1)	8.96 (1)
W-2Ti-1La ₂ O ₃	2.67 (1)	2.01 (1)	5.48 (1)	4.35 (1)	10.89 (1)	10.18 (1)

Tabla 3.7 Fracciones de tamaños de polvo de las distribuciones de partícula para las aleaciones W-V y W-Ti reforzadas con partículas nanométricas.

Análisis de impurezas ligeras

En la Tabla 3.8 se muestran los contenidos finales de C y de O de las aleaciones W-Ti y W-V reforzadas, tras las etapas de mezclado, molido y HIP. Para todas las aleaciones se observa un pequeño aumento de los contenidos de C y O tras el molido. Estas impurezas provienen muy probablemente de la vasija (recubiertas de CW) y de las bolas de CW utilizadas durante el molido. En general el sinterizado por HIP origina una disminución tanto del contenido de C como de O, ya observado en las aleaciones sin refuerzo y ODS. Además, el contenido de C y O aumenta ligeramente al aumentar el contenido de V o Ti, lo cual es de esperar dada la gran afinidad de

ambos elementos por elementos ligeros. Igualmente, el contenido de C es mayor para las aleaciones ODS de W-Ti que para las de W-V. Este carbono puede estar asociado a las impurezas presentes en el Ti [30].

El mayor contenido en O de las aleaciones ODS que en las aleaciones homólogas sin reforzar se debe a la presencia de los óxido de refuerzo y no a una mayor contaminación durante el proceso de producción.

Material	w.t. % Carbono			w.t. % Oxígeno		
	Mezclado	Molido	HIP	Mezclado	Molido	HIP
W-2TiLa	0.0328 (1)	0.0649 (1)	0.0679 (1)	0.3369 (1)	0.8409 (1)	0.6429 (1)
W-4TiLa	0.0338 (1)	0.0585 (1)	0.0392 (1)	0.4119 (1)	0.6899 (1)	0.4991 (1)
W-2VY	0.0109 (1)	0.0169 (1)	0.0181 (1)	0.2753 (1)	0.6223 (1)	0.4093 (1)
W-4VY	0.0121 (1)	0.0244 (1)	0.0227 (1)	0.3633 (1)	0.6893 (1)	0.5593 (1)
W-4VLa	0.0135 (1)	0.0349 (1)	0.0279 (1)	0.3469 (1)	0.7409 (1)	0.6029 (1)

Tabla 3.8 Contenido de impurezas ligeras de C y O (en peso w.t. %) de los polvos tras la mezcla, el molido y del material consolidado por HIP del W y las aleaciones W-2V, W-4V, W-2Ti y W-4Ti

3.3.2 Caracterización de los materiales consolidados por HIP.

Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes SEM de la Fig. 3.50 muestran la microestructura de las aleaciones W-2TiLa y W-4TiLa. Se observan grandes y pequeñas islas de Ti dispersas, que se corresponden con la zona oscura de la figuras 2 y 3 en el artículo [12] y la figura 1 en [29]. Las grandes islas contienen grietas en su interior. El origen de estas grietas es atribuido a las tensiones térmicas que se desarrollan durante el tratamiento por HIP, debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica $\alpha_{Ti} = 8.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_W = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Durante el proceso de enfriamiento desde 1573 K, las islas de Ti se encuentran sometidas a esfuerzos de tracción proporcionales a $(\alpha_{Ti} - \alpha_W) \cdot \Delta T$.

El tamaño de grano, como se muestra en la Fig. 3.50-(d), muestra una distribución bimodal. Se observa cómo la ruta pulvimetalúrgica produce un refinamiento de grano, no obstante con la limitada resolución del microscopio no se puede medir. Aunque la imagen ECCI (Electron Channeling Contrast Imaging) nos revela partículas nanométricas y granos con tamaños de cientos de micras.

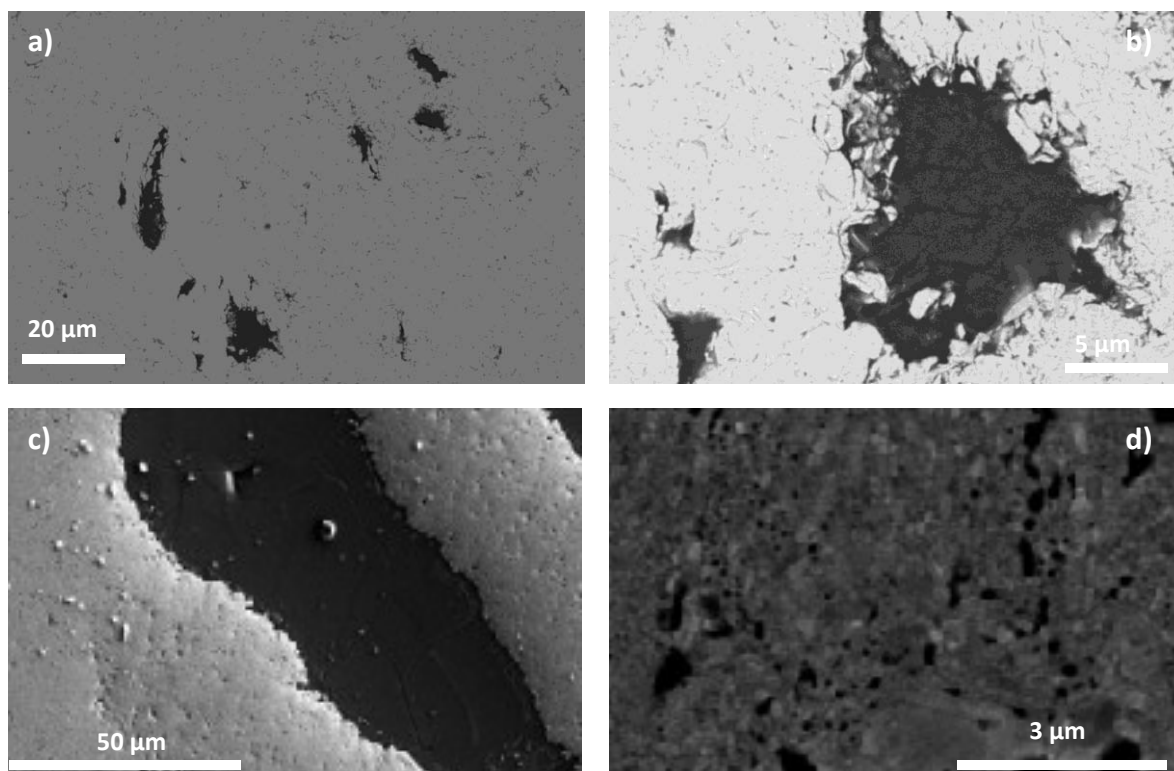


Fig. 3.50 Microestructura por SEM de las aleaciones W-2TiLa (a)-(b) y W-4TiLa (c)-(d).

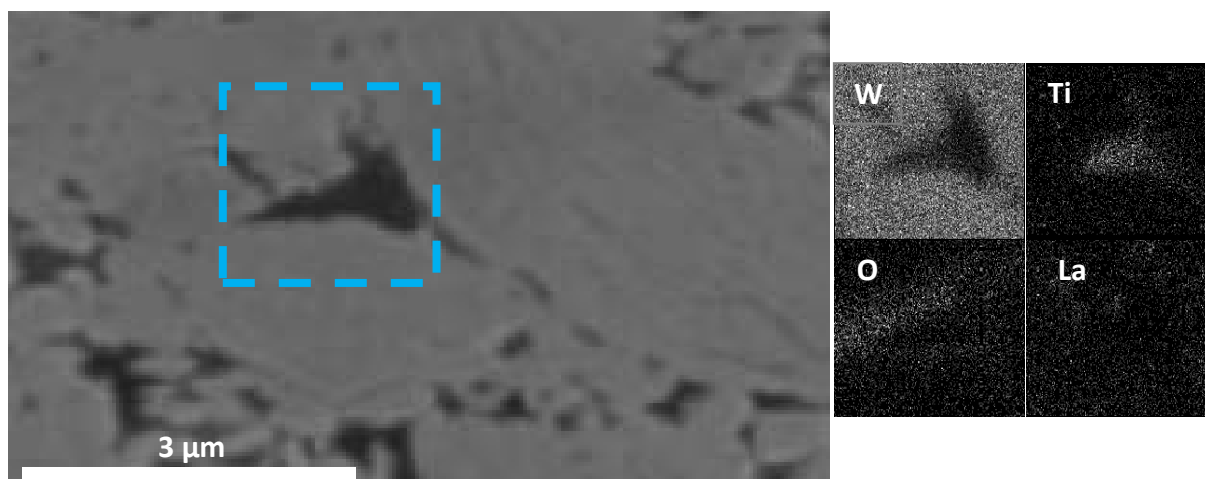


Fig. 3.51 Microestructura y mapa composicional en la región recuadrada de la aleación W-4TiLa.

La Fig. 3.51 muestra una imagen de la aleación W-4TiLa junto con un mapping composicional en torno a la isla de Ti. Se observa como la composición de la matriz es principalmente W y como su concentración disminuye dentro de la isla de Ti. El contenido de O aumenta significativamente en la frontera de las islas, posiblemente debido a la formación de óxidos y a la mayor afinidad del Ti por este elemento.

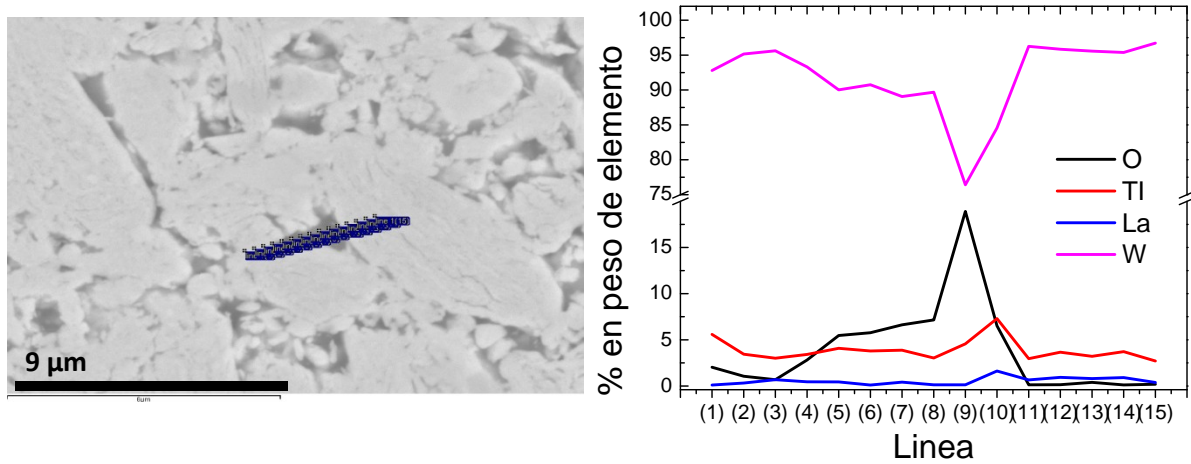


Fig. 3.52 Imagen de la microestructura con la línea donde se realizó el análisis composicional en los 15 puntos indicados (longitud de la línea 6,48 micras). La gráfica muestra el resultado obtenido tras el análisis de los espectros rayos-X en cada uno de los puntos.

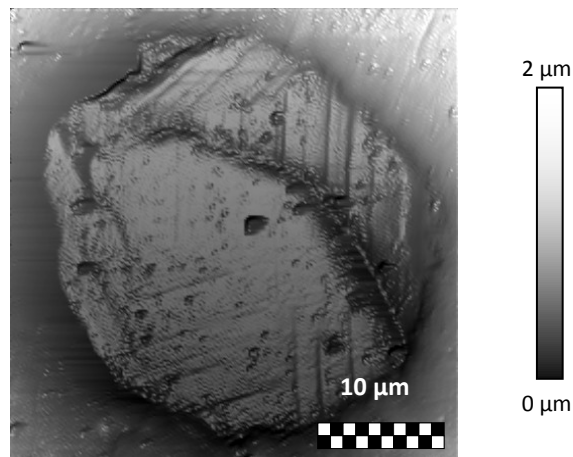


Fig. 3.53 Imágenes por AFM que muestran el relieve superficial en una isla de Ti de la aleación W-4TiLa.

Se realizó un análisis composicional, mediante difracción de rayos-X (EDS), a lo largo de una línea que cruza una pequeña zona rica en Ti, como se muestra en la Fig. 3.52. Los espectros se obtuvieron con una energía del haz de 10 KeV. El resultado del análisis se muestra en la Fig. 3.52. Se observa que el Ti se encuentra disperso por todo el material, y que en las lagunas más oscuras su concentración aumenta. Algo similar le ocurre al La, que tiene una serie de lugares preferentes, alrededor de las islas de Ti, donde aumenta su concentración. La presencia de oxígeno se incrementa en las zonas ricas en Ti y en la intercara entre las regiones ricas en Ti y W.

La Fig. 3.53 muestra la imagen de AFM de una laguna de Ti en la aleación W-4TiLa. El relieve observado en la isla de Ti parece ser de naturaleza martensítica y coincide con los resultados obtenidos anteriormente en las aleaciones W-Ti. Cabe señalar que el contenido de W y otros β -

estabilizadores de impurezas en las lagunas de Ti podría ser suficiente para favorecer la transformación β - α' martensítica [31].

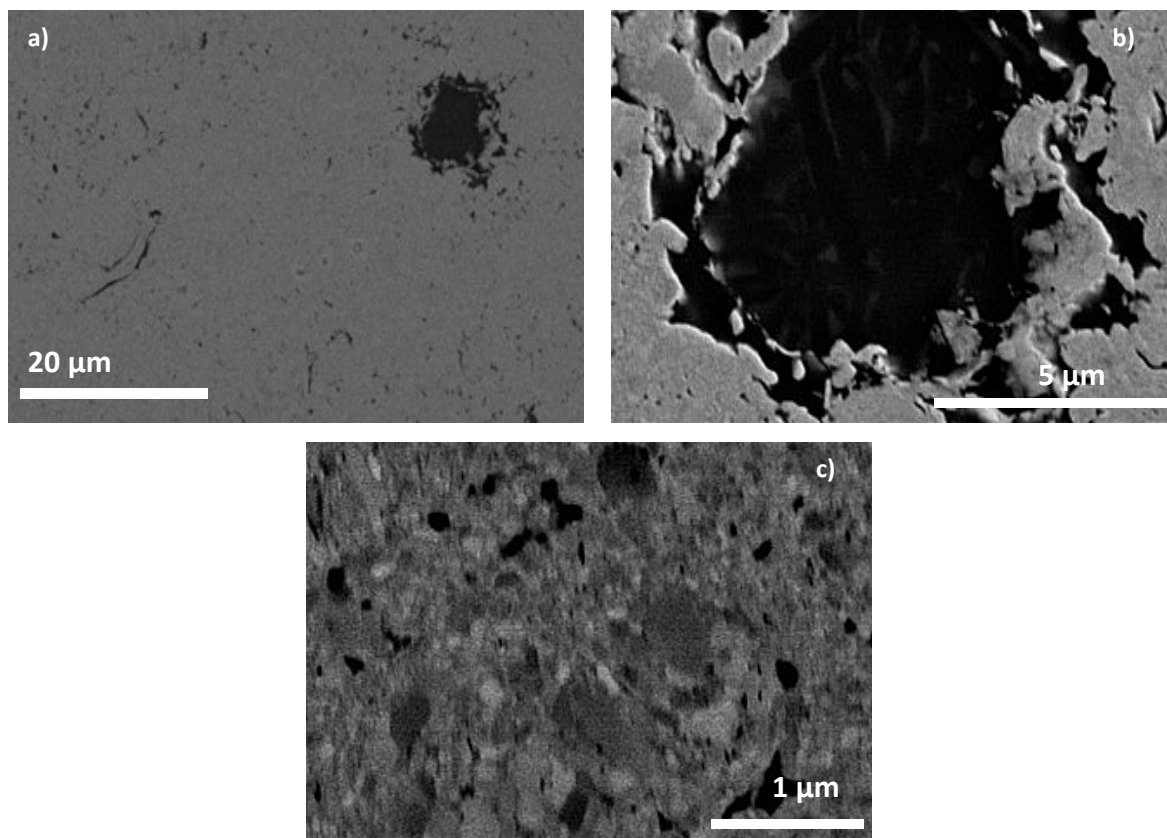


Fig. 3.54 Microestructura de la aleación W-2VY. a) Imagen BSE mostrando en negro las islas de V. b) Imagen BSE de una isla de V. c) Imagen SEM-ECCI (Electron Channeling Contrast Imaging).

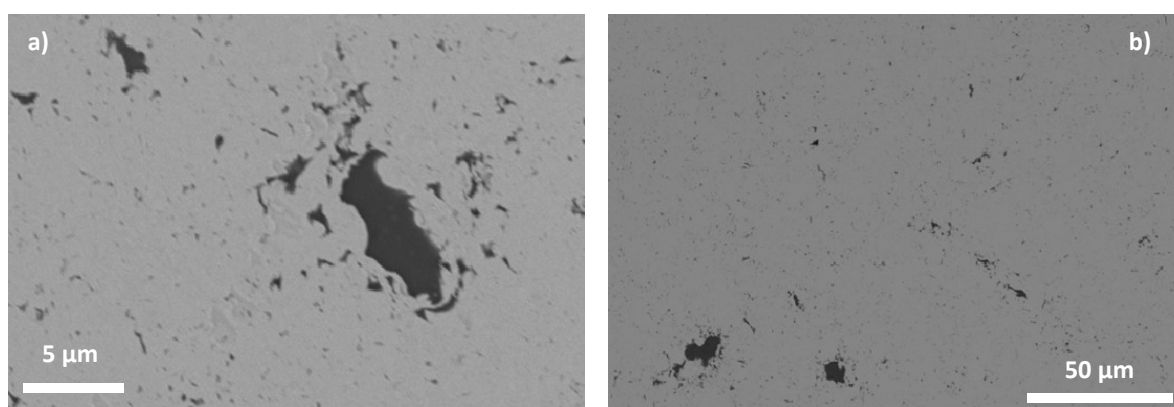


Fig. 3.55 Microestructura por SEM (modo de electrones retrodispersados BSE) para la aleación W-4VY.

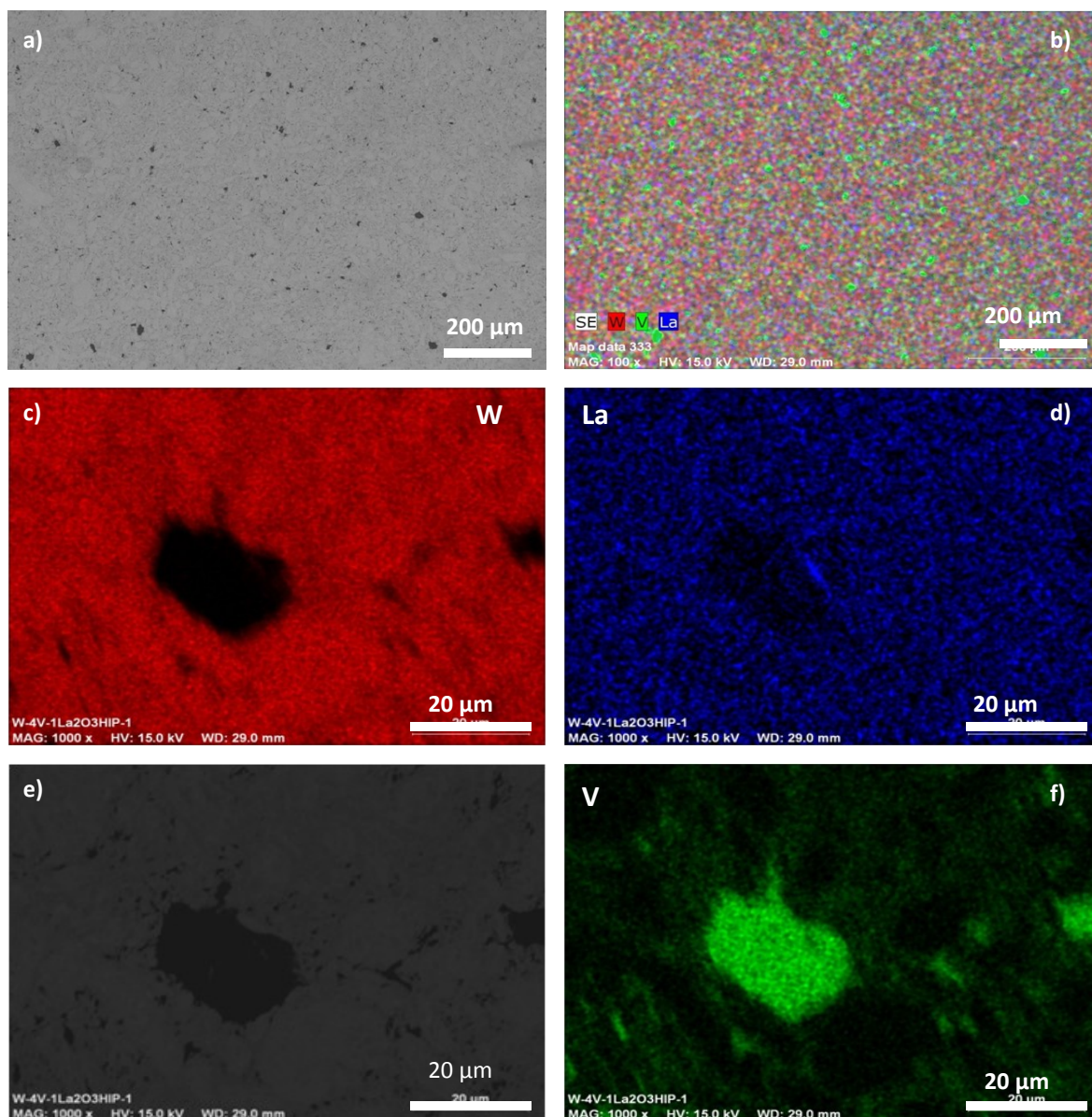


Fig. 3.56 Microestructura de la aleación W-4VLa. a) Imagen BSE (V: oscuro, W: claro). b) Imagen SEM filtrada en energías (V: verde, W: Rojo, La: Azul). c), d), e) y f) Imágenes SEM filtradas en energías y BSE mostrando los distintos elementos de la aleación por separado.

Las imágenes Fig. 3.54 y Fig. 3.55 muestran la microestructura de las aleaciones W-2VY y W-4VY tras ser consolidadas por HIP. Ambas aleaciones presentan una microestructura similar. El sinterizado por HIP originó la segregación de V dando lugar a la formación de islas (zonas oscuras en las Fig. 3.54 y Fig. 3.55). Se estudió la distribución de elementos mediante EDX, observándose que las islas de V no presentaban una concentración apreciable de W, y que la matriz de W mostraba la presencia de V en disolución sólida, llegando el contenido de V a un valor del torno a ~ 3 %wt en el caso del W-4VLa o W-4VY. En el interior de las islas de V puede observarse una microestructura que se estudiará más detalladamente mediante AFM y TEM (ver Fig. 3.54-(b)).

Este resultado muestra que una parte importante del V permanece aleado con el W. La imagen de la Fig. 3.54-(c) obtenida por ECCI (Electron Channeling Contrast Imaging) muestra que la microestructura del material presenta una distribución de tamaño de grano bi-modal, donde se observa una población de grano grueso con otra de grano submicrométrico. El análisis de la distribución de tamaño de grano y su evolución con la temperatura, se expondrá en un capítulo posterior.

La Fig. 3.56 muestra imágenes SEM de la aleación W-4VLa donde se observa su microestructura. Como en el caso de las aleaciones W-V no reforzadas, las aleaciones de W-V-ODS presentan una segregación de V que pasa a formar islas, aunque el tamaño aparente de dichas islas es menor. La Fig. 3.56-(b) muestra un *mapping* elemental con la distribución de W, V y La a bajos aumentos, observándose una distribución homogénea a dicha escala con la formación de islas de V. En la Fig. 3.56-(c) se muestra la imagen SEM/BSE de una isla de V y los correspondientes mapas elementales separados para W, V y La. Se aprecia claramente que el contenido de W en el interior de las islas de V es despreciable (por debajo del límite de detección de EDX), mientras que sí se observa una pequeña cantidad de La. El lantano parece estar uniformemente distribuido por toda la matriz de W. También se observan regiones ricas en La en la frontera de las islas de V, debido a la formación de óxidos complejos de W-V-La (ver Fig. 3.56-(d)).

Para estudiar con mayor detalle la microestructura se prepararon muestras para TEM mediante FIB y mediante técnicas tradicionales metalográficas de adelgazamiento mediante pulido electroquímico en una pulidora de doble chorro TECHNUPOL®-5.

En la Fig. 3.57 muestra una imagen TEM de la aleación W-4VLa. Los granos que se observan tienen una forma aproximadamente equiaxial y su tamaño es del orden de 0.5 μm . En la Fig. 3.58 se muestra la imagen de un grano de la matriz. En el grano aparecen partículas ricas en La con un tamaño de algunos nanómetros. Estas partículas son probablemente de La_2O_3 . Según la imagen, las partículas de La_2O_3 están uniformemente distribuidas dentro del grano. Esta imagen confirma que el aleado mecánico es capaz de producir una distribución bastante homogénea de nanopartículas de La_2O_3 dentro de los granos de la matriz de la aleación W-4VLa.

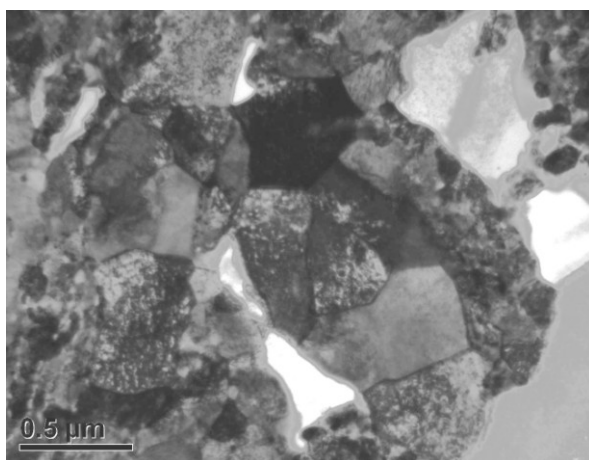


Fig. 3.57 Imagen por TEM de la aleación W-4VLa. Muestra una microestructura de grano ultrafino.

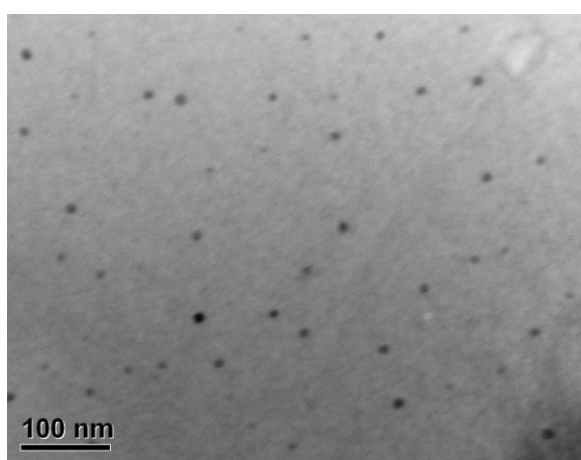


Fig. 3.58 Imagen por TEM de la aleación W-4VLa. Muestra la dispersión de nanopartículas de La_2O_3 .

La Fig. 3.59-(a)-(b) corresponde a una imagen general de la microestructura del W-4VLa obtenida en una muestra preparada por FIB, mediante TEM-BF y TEM-STEM de la misma zona del material. En la imagen TEM-STEM se puede apreciar claramente la presencia de grandes lagunas de V junto con lagunas más pequeñas, estas últimas localizadas principalmente en la fronteras entre partículas de W. Además se aprecia claramente el carácter bi-modal de la distribución de tamaños de grano, con una población de grandes granos de tamaños de la micra y superior junto con granos finos submicrométricos. La imagen de la Fig. 3.59-(c) muestra una región de grano submicrométrico con un tamaño del orden o inferior a la décima de micra. Además, a altos aumentos se observa que la microestructura del material es compleja, heterogénea y presenta precipitados con distinta composición química, como muestra la imagen de TEM-STEM de la Fig. 3.59-(d).

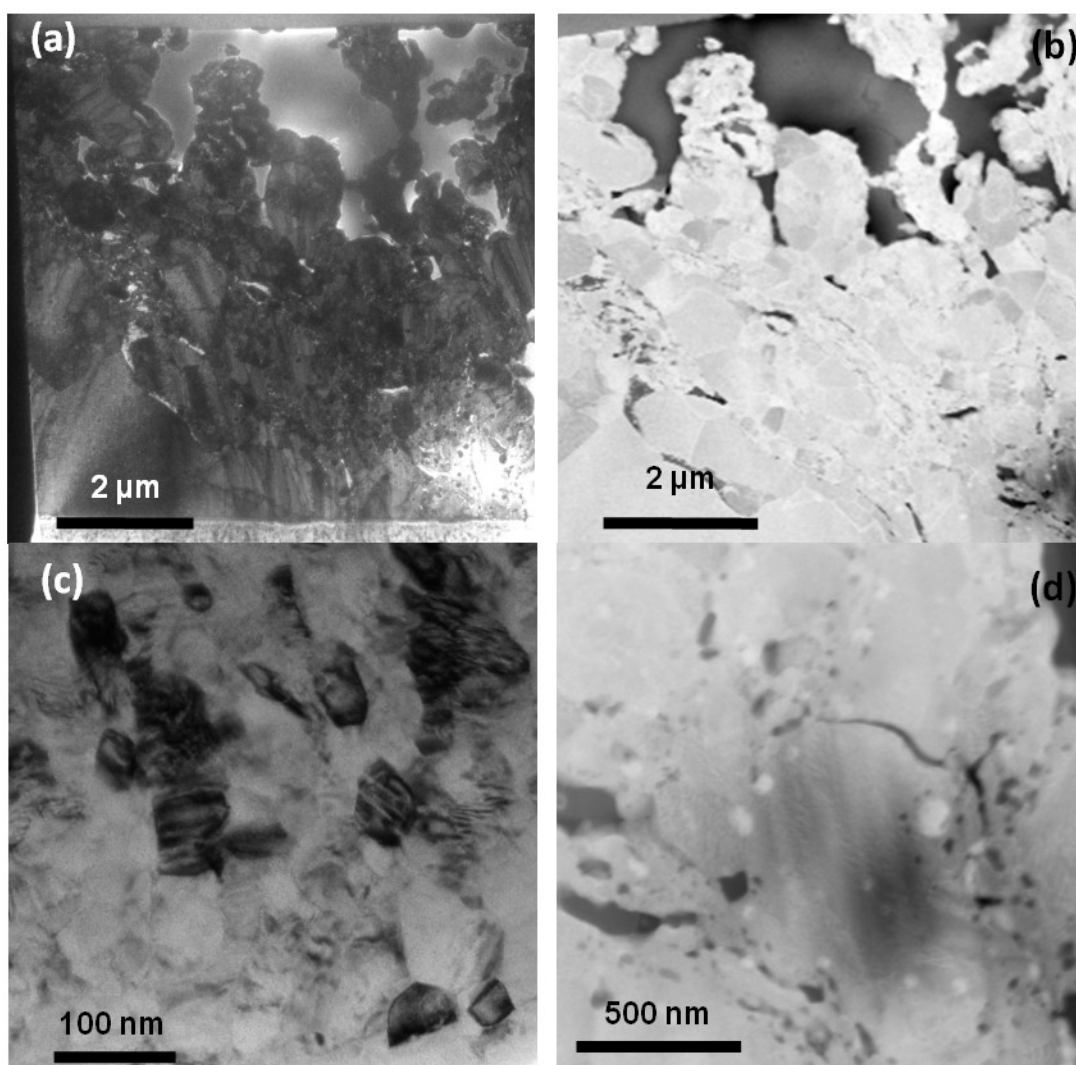


Fig. 3.59 Microestructura de la aleación W-4VLa. a) y b) imágenes TEM-BF, c) y d) imágenes STEM.

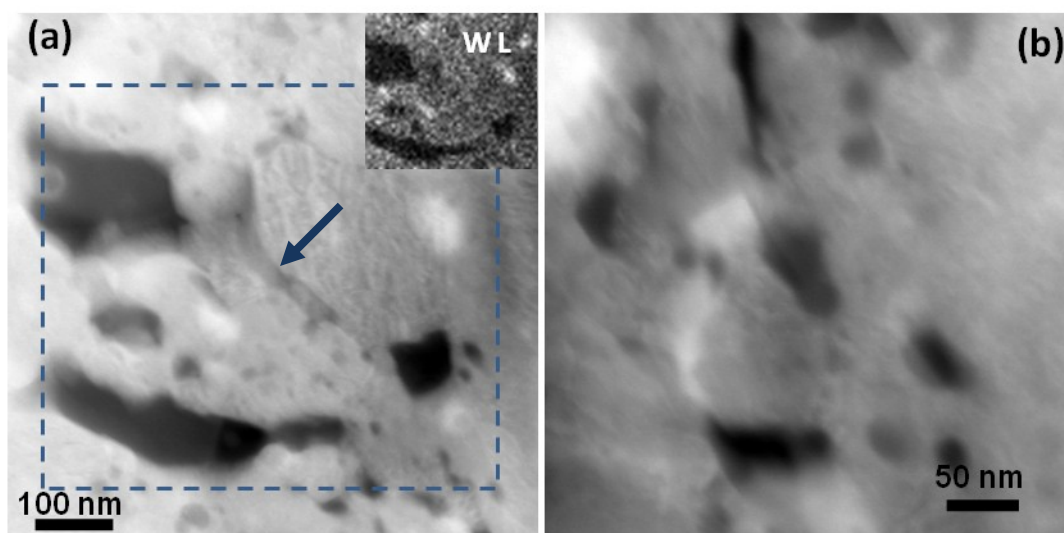


Fig. 3.60 (a) Imágenes de STEM mostrando la microestructura y la distribución de W en la subfigura correspondiente a la región recuadrada. La Imagen (b) un detalle de la microestructura a altos aumentos.

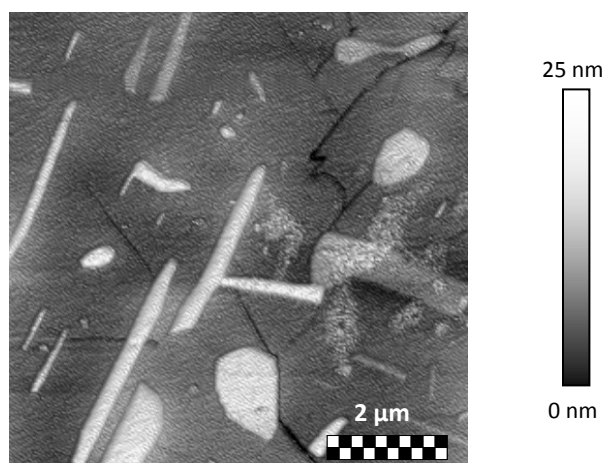


Fig. 3.61 Imagen AFM que muestran el relieve superficial en una isla de V de la aleación W-4VLa.

Los precipitados presentes en el W-4VLa se pueden observar claramente en la Fig. 3.60. Aparecen dos morfologías claras de precipitados, localizados en distintas zonas del material. En las fronteras de los granos y lagunas se han formado precipitados de forma irregular y con una composición química compleja que contiene V-La-O (ver flecha en Fig. 3.60-(a)), mientras que en el interior de la matriz se observan precipitados de menor tamaño y con forma esferoidal. Estos últimos presentan un gran contenido de La-O, y en sus espectros de EDX la señal del V y W es muy pequeña, pudiendo provenir de la matriz circundante. Ambos tipos de precipitados presentan una clara carencia de W respecto de la matriz, tal y como se observa en el mapa elemental de la subfigura mostrada en la Fig. 3.60-(a). Los espectros de difracción de las partículas no han podido

indexarse adecuadamente en el caso de los precipitados o segundas fases ricas en V-La-O. La matriz se indexó como W cúbico y algún espectro de las partículas ricas en La-O se pudo indexar como La_2O_3 hexagonal con la misma estructura encontrada en las partículas del W-La (ver Fig. 3.41).

Fig. 3.62 Diagrama de difracción de rayos-X experimental de las aleaciones W-2TiLa, W-4TiLa, W-4VL, W-2VY y W-4VY consolidados por HIP. Los círculos corresponden con el diagrama experimental, la línea continua es el diagrama calculado. Las líneas verticales representan a las posiciones de las reflexiones de Bragg. La línea continua inferior es la diferencia entre los diagramas de difracción experimental y calculado.

En la Fig. 3.61 se muestra una imagen topográfica de una isla de V obtenida mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). En ella se observa una estructura acicular, que los análisis de composición y mediante TEM-STEM, mostraron que estaban formadas por V. Estas acículas se corresponden con una fase martensítica del V que ya fue caracterizada en las aleaciones de W-V. El W y V presentan una gran diferencia en los coeficientes de expansión térmica, siendo $\alpha_W = 4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ y $\alpha_V = 8.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ respectivamente. Las islas de V crecen durante la producción del material a alta temperatura mediante HIP. Durante el enfriamiento la diferencia de los coeficientes de expansión térmica da lugar a la formación de un campo de tensiones en el V, el cual produce la formación de grietas observadas en la Fig. 3.61, y en algunas zonas la desestabilización de la estructura BCC dando lugar a la formación de martensita BCT.

Caracterización cristalográfica por difracción de R-X

Los difractogramas para las aleaciones de W-V reforzadas tras ser consolidados por HIP se presentan en la Fig. 3.62. Los resultados son similares a los observados en aleaciones W-V no reforzadas. No aparece ningún pico que pueda atribuirse al V, lo cual nos indica que el V se encontraría en solución sólida en la red del W. Sin embargo, en el análisis microestructural se ha observado la segregación del V en islas. Los parámetros de red para las aleaciones consolidadas que contienen V, son significativamente menores que los correspondientes al W puro, lo que indica la formación de una solución sólida W-V. El parámetro de red disminuye al aumentar el contenido de V, debido a que hay una mayor cantidad de V disuelto en W. Tras el sinterizado por HIP a alta temperatura, el parámetro de red disminuye en todas las aleaciones de W-V, lo que corresponde a una relajación de la red cristalina y recuperación del daño introducido por deformación durante la molienda.

En la Fig. 3.62 pueden observarse los diagramas de difracción de rayos-X de las aleaciones consolidadas por HIP W-2TiLa y W-4TiLa. En los difractogramas no se observa ningún pico que pueda atribuirse al Ti. Sin embargo en la microestructura, al igual que ocurre con las aleaciones de V, se observan islas de Ti.

Material (Referencia)	$\rho_{\text{exp}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{th}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Densidad Relativa (%)
W-4VLa	16.94	17.37 (0.27)	97.5
W-2VY	17.83	18.21 (0.18)	97.9
W-4VY	17.27	17.48 (0.19)	98.8
W-2TiLa	17.24	17.71 (0.21)	97.3
W-4TiLa	16.78	16.78 (0.22)	100

Tabla 3.9 Resultados de densidad observada experimentalmente, teórica y relativa de las aleaciones W-V y W-Ti reforzadas.

Densidad de los materiales consolidados por HIP

La densidad del material sinterizado se ha determinado mediante picnometría de He. Los resultados experimentales se recogen en la Tabla 3.9. Los resultados de densificación muestran que la adición de V y Ti aumenta notablemente la densificación de las aleaciones de W [10, 30, 32].

Microdureza de los materiales consolidado por HIP

La microdureza Vickers ha sido medida aplicando una carga de 2.9 N durante 20 s. Los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 3.10, los valores para las aleaciones W-V-Y, W-V-La y W-TiLa son considerablemente superiores a los que se han encontrado para las aleaciones de W procesadas bajo las mismas condiciones. El W-2TiLa tiene los valores más altos de microdureza.

Aleación	W-4VLa	W-2VY	W-4VY	W-2TiLa	W-4TiLa
Microdureza [GPa]	7.41 (0.50)	12.42 (0.30)	13.02 (0.60)	13.31 (0.50)	8.61 (0.50)

Tabla 3.10 Microdureza de las aleaciones que han sido procesadas mediante aleado mecánico y consolidados por HIP.

3.4 Conclusiones

A nivel de producción, se han obtenido con éxito aleaciones de W, W-Ti y W-V, con y sin ODS de nanopartículas de Y_2O_3 y La_2O_3 mediante aleación mecánica y posterior consolidación por HIP. Los materiales producidos poseen una microestructura bi-modal de grano ultrafino y alta densidad. En el caso de las aleaciones de W-Ti se obtiene un 100 % de densidad relativa.

Partiendo de polvos elementales, tras el análisis por difracción de R-X, granulometría por laser light scattering, microscopía SEM del polvo y determinación de contaminantes ligeros por LECO, se han determinado los parámetros para la producción de polvo de W completamente aleado con Ti y V. Así mismo, mediante aleado mecánico se ha conseguido la completa dispersión de una fase nanométrica de refuerzo formada por partículas de La_2O_3 o Y_2O_3 . Se ha encontrado que todos los difractogramas del polvo molido, y tras la consolidación por HIP, corresponden a la estructura cristalográfica cúbica BCC. De acuerdo con las mediciones de dispersión de rayos-X y estudio de la microestructura de los polvos mediante SEM los polvos parecen estar completamente aleados bajo las presentes condiciones de molienda. Sin embargo, la consolidación por HIP induce la segregación de V o Ti en los intersticios entre las partículas. La presencia del V y del Ti como elementos aleantes promueve una mejor densificación de las aleaciones consolidadas.

Con las temperaturas y tiempos de sinterizado empleados, los elementos aleantes Ti o V no se difunden totalmente, por lo que aparecen lagunas de Ti o V puro intergranulares en las aleaciones W-Ti y W-V. Mediante tratamientos posteriores de recocido de las muestras de W-Ti y W-V a

temperaturas de hasta 1973 K no se consigue la eliminación de dichas lagunas. Es importante reseñar que la separación de la fase Ti y la fase V es inesperada, especialmente en el caso del sistema W-V, ya que el sistema W-V es completamente miscible en fase sólida para cualquier rango de concentraciones. En el caso del W-Ti es miscible dentro del rango de composiciones estudiadas, y aunque se podría esperar la presencia de pequeñas partículas de Ti tras el sinterizado es sorprendente la aparición de las grandes lagunas observadas. En ambos materiales, la formación de dichas lagunas en el sinterizado posiblemente sea debida a que la solución sólida de W-Ti y W-V obtenida durante la molienda no se encuentra en equilibrio termodinámico, conteniendo el material una gran cantidad de energía almacenada debido a la gran deformación introducida en el material.

El estudio de la microestructura de los materiales producidos muestran una distribución bi-modal de granos. Por ejemplo, la aleación W-Ti muestra la presencia de granos submicrométricos con un tamaño medio de (220 ± 50) nm. El Ti se encuentra distribuido en pequeñas islas de Ti y regiones ricas en Ti, de tamaño característico en torno a los 15 nm, en el interior de los granos de W. Medidas puntuales de EDX confirmaron que las islas de Ti carecen de W.

El estudio de la microestructura de las aleaciones de W-V muestra por un lado, que los granos de la matriz presentan una distribución del tamaño de grano bi-modal, con granos submicrométricos y granos de tamaño micrométrico. El tamaño medio de grano de la población nanométrica se ha estimado a partir de las imágenes de TEM en (200 ± 20) nm. Mediante STEM y EDS se ha obtenido un mapa de la composición elemental de las regiones ricas en V. Se observa que en el interior de las islas no hay un contenido apreciable de W. Aunque el contenido de oxígeno dentro de las islas de vanadio es algo superior al de la matriz, este se encuentra uniformemente distribuido en su interior. Estas medidas han sido corroboradas mediante análisis por SIMS y XPS, donde también se ha observado que las islas de V actúan como trampas para O y C, formándose complejos C-O-V en su interior. En el W puro obtenido mediante la misma ruta de producción no se aprecia la presencia de complejos C-O, lo que indica que su formación se encuentra asociada al V.

En la microestructura del interior de las islas de V se aprecia la presencia de estructuras con formas de acícula, de sección aproximadamente constante, dispersas de forma heterogénea en la matriz de V y coherentes con la matriz a altos aumentos. Además pueden apreciarse la presencia de dislocaciones confinadas en el interior de las acículas. Mediante SAD se han podido determinar la naturaleza de las acículas. El difractograma se corresponde con una estructura martensítica tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La formación de una fase BCT en el interior de las islas de V, y la formación de estructuras ordenadas de martensita, podría atribuirse a la pérdida de estabilidad de la estructura BCC cuando el V se encuentran fuertemente tensionados.

La presencia de itria y lantana en las aleaciones de W no inhibe la formación de poros, pero sí reduce la tendencia al crecimiento de grano, produciendo una microestructura de grano ultrafino. La adición de itria y lantana al wolframio puro mejora su resistencia a la oxidación, reduciendo la degradación con la temperatura y manteniendo las propiedades a alta temperatura. Parte de la La_2O_3 y la Y_2O_3 se descompone en óxidos complejos de W-La-O y W-Y-O en los límites de grano de W y distribuidos en el interior de los granos. La estructura cristalina de Y_2O_3 y La_2O_3 fue analizada mediante análisis de transformada de Fourier (FFT fast Fourier transform) de las imágenes de

HRTEM y ha permitido establecer que las nanopartículas en el interior de la matriz de W presentan una estructura cristalina monoclinica y hexagonal, respectivamente.

Como en el caso de las aleaciones W-V no reforzadas, las aleaciones de W-V-ODS presentan una segregación de V que pasa a formar islas, aunque el tamaño aparente de dichas islas es menor. Al analizar la estructura se aprecia claramente que el contenido de W en el interior de las islas de V es despreciable (por debajo del límite de detección de EDX). El lantano parece estar uniformemente distribuido por toda la matriz de W. También se observan regiones ricas en La en la frontera de las islas de V, debido a la formación de óxidos complejos de W-V-La. Los precipitados presentes en el W-4VLa aparecen con dos morfologías diferentes en zonas distintas del material. En las fronteras de los granos y partículas se forman precipitados de forma irregular y con una composición química compleja que contiene V-La-O, mientras que en el interior de la matriz se observan precipitados de menor tamaño y con forma esferoidal. Estos últimos presentan un gran contenido de La-O. No se observó la presencia de dichos precipitados en las lagunas de V.

En cuanto a la microestructura de las aleaciones W-Ti-ODS, éstas presentan una segregación de Ti que pasa a formar islas, aunque el tamaño aparente de dichas islas es menor que en el caso de las aleaciones W-Ti no reforzadas. La composición de la matriz es principalmente W y su concentración disminuye dentro de la isla de Ti. Algo similar le ocurre al La, que tiene una serie de lugares preferentes, alrededor de las islas de Ti, donde aumenta su concentración. La presencia de oxígeno es mayor en las zonas ricas en Ti y en la intercara entre las partículas de Ti y W. No se observó la presencia de partículas o precipitados de La en el interior de las islas de Ti.

3.5 Bibliografía

- [1] S. Kobayashi, H. Kurishita, et al. *Development of ultra-fine grained W-(0.25-0.8) w.t. %TiC and its superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiations*, J. of Nucl. Mat., 377 (2008) 34-40.
- [2] J. S. Benjamin, *Mechanical Alloying*, Met. Transition, 1 (1970) 2943-2951.
- [3] R. Schaublin, T. Plocinski, M. Walter, N. Baluc L. Velea, *Processing and characterization of a W-2Y material for fusion power reactors*, Fus. Eng. and Design. 86 (2011) 2450-2453.
- [4] J.L. Murray, *Phase Diagrams in Binary Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park OH (1990).
- [5] J.F. Smith, *Monograph series on alloy phase diagrams*, ASM International (1989) 313-317.
- [6] W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, The Institute of Metals (1969), 1-380.
- [7] Z. Oksiuta, U. Vogt, N. Baluc L. Velea, *Sintering and characterization of W-Y and W-Y₂O₃*

- materials*, Fus. Eng. and Design 84 (2009) 1920-1924.
- [8] C. Suryanarayana, B.D bryskin E. Y. Ivanov, *Synthesis of a nanocrystalline W-25 w.t.% Re alloy by mechanical alloying*, Mat. Sci. and Eng. 251 (1998) 255-261.
 - [9] J. Zhang, H. Li Yongli Xu, *Rudimentary investigation of HIP process for tungsten target*, J. of Nucl. Materials, 377 (2008) 97-100.
 - [10] H. Kurishita, S. Matsuo, H. Arakawa, T. Sakamoto, S. Kobayashi , K. Nakai, T. Takida, M. Kato, M. Kawai, N. Yoshida, *Development of re-crystallized W-1.1%TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance*, J. of Nucl. Materials 398 (2010) 87-92.
 - [11] L. Shuhua, F. Zhikang, C. Xin Wang Qingxiang, *Fabrication of W-20 w.t.%Ti alloy by pressureless sintering at low temperature*, Int. J. of Refractory Mets. and Hard Mats. 28 (2010) 576-579.
 - [12] Ian W. Hall, Laszlo J. Kecskes, *Microstructural effects in hot-explosively-consolidated W-Ti alloys*, J of Mat. Processing Technology 94 (1999) 247-260.
 - [13] George F. Vander Voort, *Metallography: Principles and practice*. ASM International (1999).
 - [14] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca , M.A. Monge, R. Pareja, *Journal of Nuclear Materials* 404 (2010) 203–209.
 - [15] B. Gludovatz, A. Hoffmann, R. Pippan, S. Wurster, *Fracture behaviour of tungsten–vanadium and tungsten–tantalum alloys and composites*, J. of Nucl. Materials, 413 (2011) 166-176.
 - [16] H. Ikeda, M. Hirabayashi, K. Higara, *Japanese J. of Applied Physics*, 19 (3) (1980) 397-402.
 - [17] S. Kobayashi, K. Nakae, T. Kuwabara, M. Hasegawa H. Kurishita, *Intrinsic martensite formation in neutron irradiated V-1.6%Y alloy with fine-grained structure of highly pure matrix*, J. Nucl. Mat. 358 (2006) 217-226.
 - [18] H. Kurishita, Y. Amano, S. Kobayashi, K. Nakai, H. Arakawa, Y. Hiraoka, T. Takida, K. Takebe, H. Matsui., *Development of ultra-fine grained W-TiC and their mechanical properties for fusion applications*, J. of Nucl. Materials, 367-370 (2007) 1453-1457.
 - [19] R. Bentham, N. Morley, J.V. Wood C. Selcuk, *Microhardness as a measure of homogeneity of porous tungsten*, Materials Letters 58 (2004) 1873-1876.
 - [20] W. Dieter Schubert, E. Lassner, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical compounds*, Plenum Publishers (1998).

- [21] X. Zhang, T. Wang, C. Yang, C. Ge Qingzhi Yan, *Effect of Hot Working Process on the Mechanical Properties of Tungsten Materials*, J. of Nucl. Materials In Press (2013).
- [22] R. Taillard, J. Dhers, J. Foct M. N. Avettand-Fénoël, *Effect of ball milling parameters on the microstructure of W–Y powders and sintered samples*, Inter. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 21 (2001) 205-213.
- [23] W. Chen, Z. Kang, B. J. Ding, *Nanostructured W–La₂O₃ electrode materials with high content La₂O₃ doping*, Materials Letters, 59 (2005) 1138–1141.
- [24] M. H. Hong, S. Ho Lee, E. Pyo Kim, et al, *The Effect of Yttrium Oxide on the Sintering Behavior and Hardness of Tungsten*, Metals and materials International 12 (3) (2006) 245-248.
- [25] O. Blaschko, M. Prem, G. Leichtfried, *Porosity evolution during sintering in tungsten powders of different grain sizes*, Scripta Mater. 34 (1996) 1045-1049.
- [26] M.H. Hong et al Y. Kim, *The effect of yttrium oxide on the sintering behaviour and hardness of tungsten*, Metals and Mater., 12 (2006) 245-248.
- [27] O. N. Carlson, *The O-Y system*, Bull alloy phase diagrams 11 (1990) 61-66.
- [28] A. P. Pant, A. Chugh, H. Choi and J.C. C: Fan J. Narayan, J. of App. Physics, 99 (5) (2006) 1-7.
- [29] B. Dafferner, M. Rieth, *Limitations of W and W-1%La₂O₃ for use as structural materials*, J. of Nucl. Materials, 342 (2005) 20-25.
- [30] Y.C. Wu, F.W. Yu, J.L. Chen Y. Chen, *Microstructure and mechanical properties of tungsten composites co-strengthened by dispersed TiC and La₂O₃ particles*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008) 525–529.
- [31] P. Mukhopadhyay S. Banerjee, *Phase Transformation: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Pergamon Series materials 12 (2007) 281.
- [32] H. Kurishita, H. Kayano, Y. Hiraoka, T. Igarashi, T. Takida, Y. Kitsunai, *Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC*, J. of Nucl. Materials 271-272 (1999) 423-428.

Capítulo 4

Caracterización complementaria del material consolidado

4.1 Estudio de la estructura de grano en las aleaciones W-2V y W-2VY	109
4.2 Difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS)	117
4.3 Análisis de las propiedades mecánicas	123
4.4 Conclusiones.....	131
4.5 Bibliografía	132

En el desarrollo de materiales nanoestructurados se presenta el problema específico de establecer, la relación entre la distribución y la morfología que presenta la estructura microscópica a la escala de uso macroscópica. Técnicas tradicionales para el estudio de materiales nanoestructurados, como la microscopía por TEM, solo permiten analizar una región muy limitada del material, siendo complicado y costoso establecer cuál es la isotropía de la estructura nanoscópica en el material a escala macroscópica. Este objetivo se puede lograr mediante la técnica de difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS), que pasaremos a detallar.

Además, en muchos casos estas estructuras no presentan una gran estabilidad al aumentar la temperatura. Aunque una microestructura de grano ultrafino es bastante inestable, se espera que la dispersión de nanopartículas aumente su estabilidad al inhibir la recrystalización y el crecimiento de grano. Con el fin de evaluar la estabilidad de la microestructura se ha estudiado la evolución del tamaño de grano con la temperatura en las aleaciones W-2V y W-2VY. Las probetas se han sometido a un tratamiento térmico consistente en un recocido durante 1 hora en vacío, seguido de un enfriamiento rápido. Los tratamientos térmicos se han efectuado en el rango de temperaturas 1073-1973 K¹.

4.1 Estudio de la estructura de grano en las aleaciones W-2V y W-2VY

4.1.1 Microestructura de grano

Muestras tras el HIP

La Fig. 4.1 resume mediante micrografías SEM la microestructura de las aleaciones W-2V y W-2VY tras el HIP que ya ha sido descrita de forma detallada en el capítulo 3. El tratamiento HIP origina una segregación de V que da lugar a la formación de islas de V, zonas negras en las imágenes SEM-ECCI (Electron Channeling Contrast imaging). Los análisis mediante EDS-SEM de la aleación W-2VY no revelaron la presencia de Y_2O_3 debido a que se encuentra finamente disperso en la matriz de W [1]. Las imágenes SEM-EBSD de las Fig. 4.2 y Fig. 4.3, obtenidas mediante el análisis de los resultados obtenidos por EBSD, revelan que la microestructura de las dos aleaciones se corresponden con una distribución de tamaño de grano bi-modal: una familia de granos gruesos con tamaños superiores a 1 μm , y otra segunda familia de tamaño submicrométrico. En ambas Fig. 4.2 y Fig. 4.3 solo se muestra la población de granos de tamaño micrométricos, dado que la resolución experimental del sistema de EBSD utilizado, junto con el pequeño tamaño de los granos de la población submicrométrica, no permitía un análisis suficientemente satisfactorio para resolver dicha población de granos.

La estructura de una distribución de tamaños grano dúplex, junto con que las imágenes de SEM-ECCI y los resultados de SEM-EBSD de los granos gruesos no parecen mostrar diferencias de contraste atribuibles a una subestructura de subgranos en el interior de los granos. Este resultado

¹ Los resultados de este trabajo se han presentado en el 27th Symposium on Fusion Technology, 24-28 Septiembre del 2012, Lieja (Belgica). Además, los resultados se han enviado para su publicación en la revista Fusion Engineering and Desing.

junto con la presencia de una distribución dúplex de granos, indican que la recrystalización dinámica discontinua podría haber ocurrido durante la consolidación HIP.

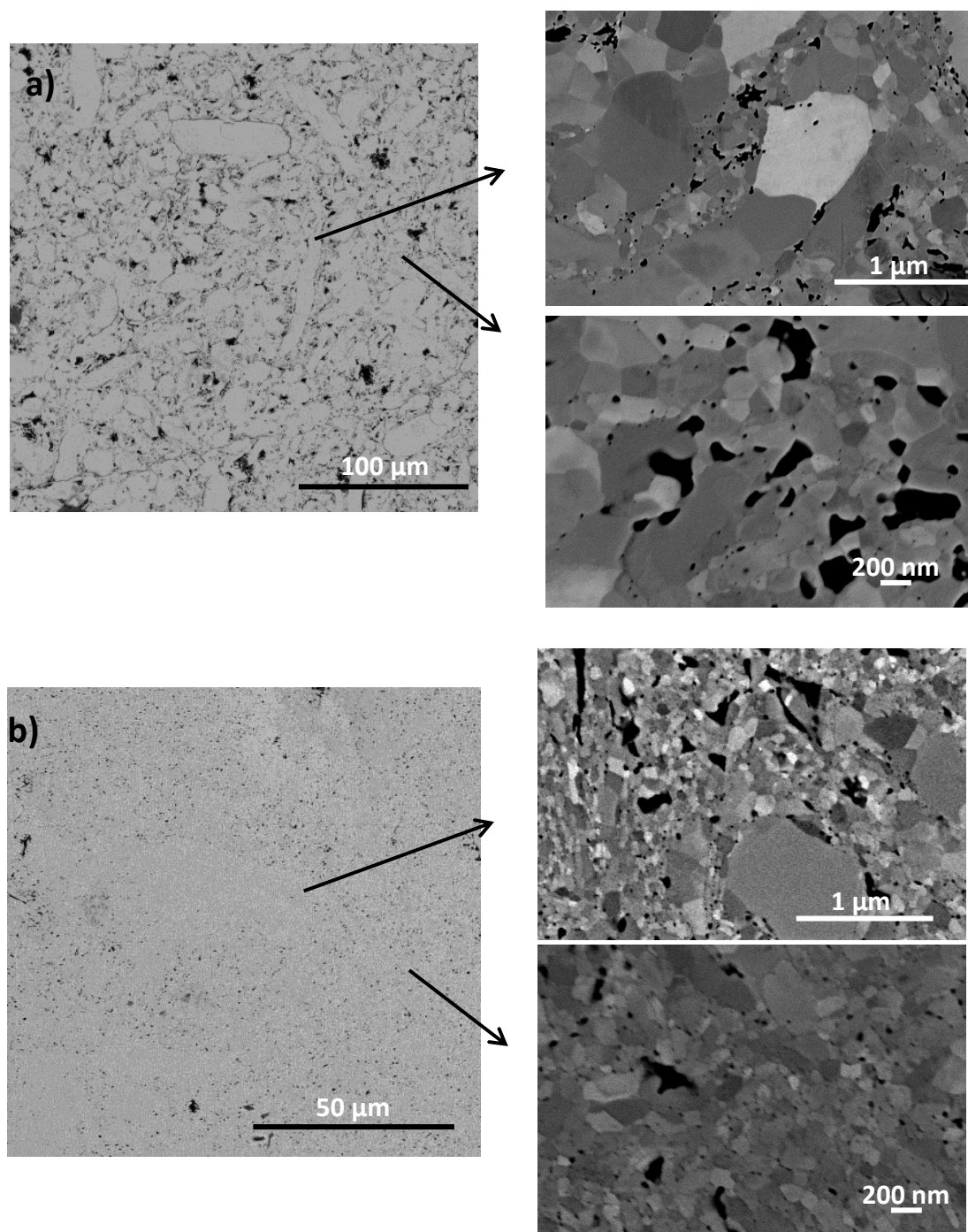


Fig. 4.1 Imágenes SEM a) W2V y b) W-2VY. Las microestructuras de la derecha se corresponden con las imágenes a altos aumentos por ECCI (Electron Channeling Contrast imaging) de las áreas marcadas en las imágenes a bajos aumentos. En ellos se aprecia claramente la presencia de una población bimodal de granos.

A partir de las imágenes SEM-ECCI se ha calculado la distribución volumétrica de tamaño de grano. Los resultados han mostrado que la fracción volumétrica de grano de tamaño submicrométrico en la aleación W-2VY es claramente superior a la obtenida para W-2V. Este resultado indica que la adición de una fina dispersión de partículas de Y_2O_3 a la aleación W-2V inhibe el crecimiento de grano, favoreciendo un refinamiento de la microestructura.

Las Fig. 4.2-(c) y Fig. 4.3-(c) muestran los diagramas de desorientación de los granos junto con la función de distribución de Mackenzie para la población de granos de tamaño micrométrico. Las regiones de tamaño submicrométrico no se muestran en la Fig. 4.2-a) ya que no fue posible su buena resolución mediante EBSD. La distribución de Mackenzie corresponde a la densidad de probabilidad teórica del ángulo de desorientación en un policristal cúbico con los granos orientados al azar, es decir sin textura [2].

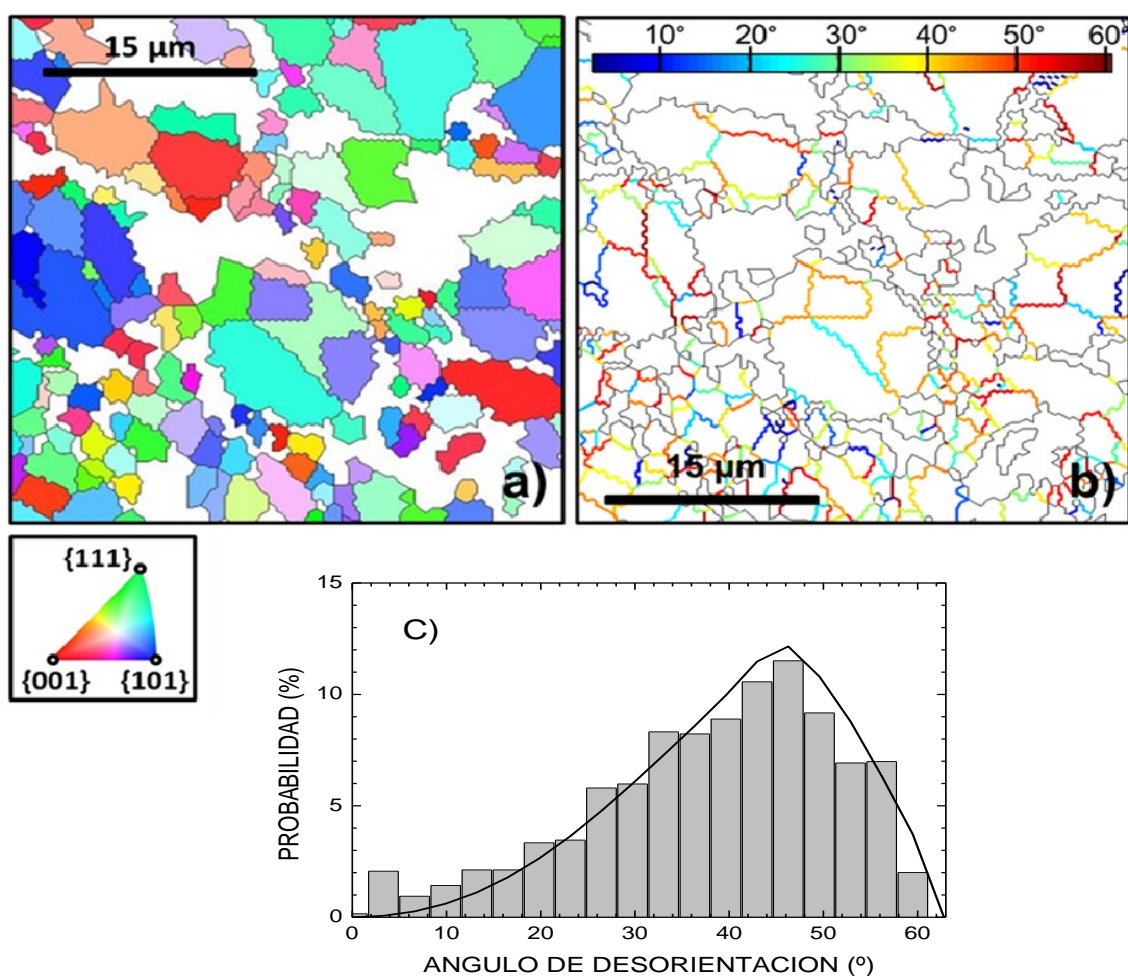


Fig. 4.2 Análisis cuantitativo de un patrón de EBSD para la aleación W2V: a) Imagen reconstruida por EBSD, b) Mapping de la desorientación de las fronteras de grano, y c) histograma de la probabilidad de ángulo de desorientación y su función de densidad de probabilidad teórica para un policristal cúbico sin textura (línea continua). Las zonas sin color corresponden a granos que tienen tamaños por debajo de la resolución del sistema de detección de BSE.

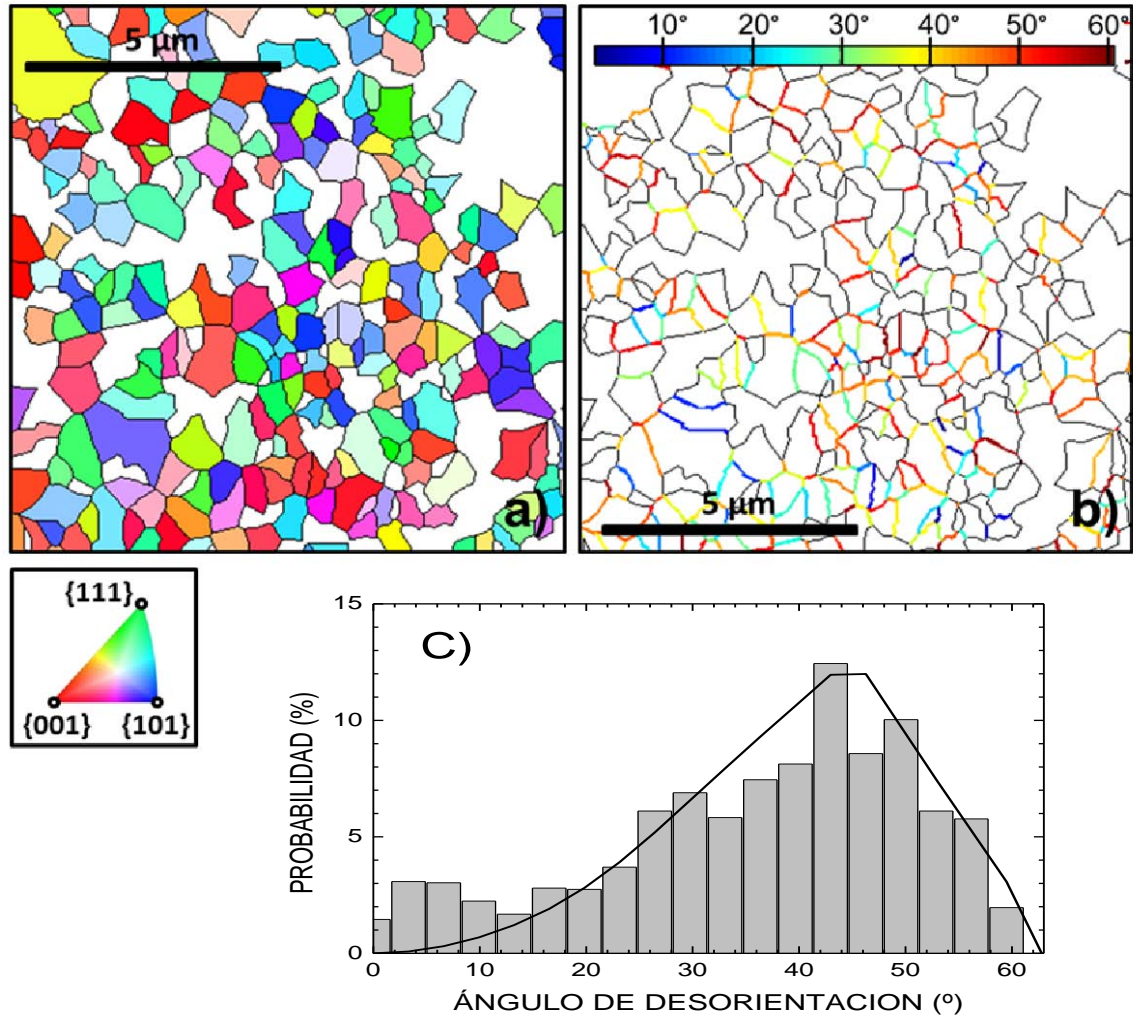


Fig. 4.3 Análisis cuantitativo de un patrón de EBSD para la aleación W2VY: a) Imagen reconstruida por EBSD, b) Mapping de la desorientación de las fronteras de grano, y c) histograma de la probabilidad de ángulo de desorientación y su función de densidad de probabilidad teórica para un policristal cúbico sin textura (línea continua). Las zonas sin color corresponden a granos que tienen tamaños por debajo de la resolución del sistema de detección de BSE.

Ambos materiales presentan un acuerdo razonable entre las distribuciones teóricas y los histogramas experimentales, lo que indica la ausencia de cualquier textura cristalográfica, lo cual es de esperar en un material obtenido mediante compresión isostática. No obstante, se observa una desviación de las frecuencias experimentales respecto de las desorientaciones teóricas para $\theta < 15^\circ$. Esta desviación, es más significativa en la aleación W-2VY. Este efecto se atribuye a la presencia de subgranos inducidos por la deformación durante el aleado mecánico y que no se habrían recuperado durante la consolidación por HIP. Por otro lado la adición Y_2O_3 produce una aleación más resistente al reducir las partículas nanométricas la movilidad de las dislocaciones, lo que también inhibe la recuperación de subgranos.

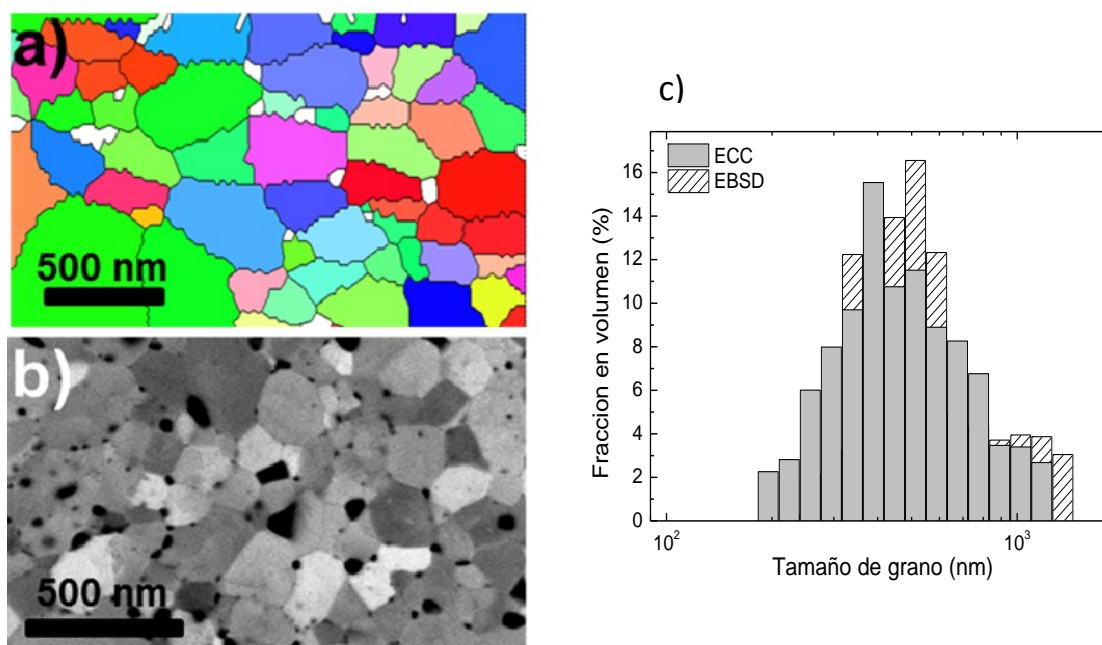


Fig. 4.4 Microestructura de la aleación W-2VY tras un tratamiento térmico a 1573 K. a) Imagen EBSD reconstruida, b) Imagen ECC y c) Distribuciones de tamaño de grano obtenidas a partir del análisis cuantitativo de las imágenes EBSD (barras rayadas) y ECC (barras sin rayar).

Muestras recocidas.

En las Fig. 4.5 y Fig. 4.6 se muestra la evolución de las distribuciones de tamaño de grano de las aleaciones W-2V y W-2VY, respectivamente, en función de la temperatura de recocido. Las distribuciones de tamaño se determinaron a partir del análisis cuantitativo realizado en las imágenes de ECC. Con el fin de validar la precisión de las estimaciones de distribuciones de tamaños determinados a partir de las imágenes de ECC, la distribución del tamaño para la aleación W-2VY tratada térmicamente a 1573 K fue comparada con la distribución calculada a partir de imágenes EBSD reconstruidas. Las dos distribuciones se muestran en la Fig. 4.6 y se comprueba que el acuerdo en los histogramas es satisfactorio.

Las imágenes ECC no revelaron ningún cambio significativo en la microestructura de ambas aleaciones tras los recocidos a temperaturas inferiores a 1473 K. Como se aprecia en las Fig. 4.5 y Fig. 4.6 ambos materiales presentan inicialmente una distribución de granos dúplex, que se mantiene estable a temperaturas moderadas de hasta 1273 K, no apreciándose un cambio en las distribuciones. A partir de temperaturas $T \geq 1573$ K los tratamientos de recocido inducen el crecimiento de grano de la población submicrométrica en ambas aleaciones, tendiendo a transformarse las distribuciones bimodales en monomodal a las $T \geq 1973$ K.

En las distribuciones presentadas en las Fig. 4.5 y Fig. 4.6 se observa que:

- 1) La fracción en volumen de los granos submicrométricos es significativamente mayor en la aleación W-2VY que en W2V.
- 2) La fracción en volumen de la población de grano grueso en W-2VY es menor que la correspondiente a los granos sub-micrométricos, ~30% frente ~70%.

Fig. 4.5 Distribución de tamaño de grano dúplex para la aleación W-2V. El material presenta inicialmente una distribución bimodal.

Fig. 4.6 Distribución de tamaño de grano dúplex para la aleación W-2VY. El material presenta inicialmente una distribución bimodal.

3) Tras un tratamiento térmico a 1973 K, la fracción de granos de menor tamaño es menor para la aleación reforzada W-2VY que para la aleación no reforzada W-2V.

Estos resultados anteriores confirman que la dispersión de óxido inhibe significativamente el crecimiento de grano, durante el proceso de sinterizado del material.

Según la aproximación clásica de la cinética de crecimiento de grano para poblaciones normales inducida por tratamientos isotérmicos [1], el tamaño del grano varía según la expresión:

$$D^2 - D_o^2 = K_o \exp \left(-\frac{Q}{k_B T} \right) t \quad (4.1)$$

Donde D_o es el tamaño inicial, D es el tamaño en el instante de tiempo t , Q es la entalpía de activación para el crecimiento isotérmico, T temperatura, k_B la constante de Boltzmann y K_o una constante.

El ajuste de los datos experimentales de las distribuciones de grano submicrométricos mediante la ec. (4.1) dan lugar a una entalpía de activación Q y a una constante de velocidad K_o para la distribución de grano submicrométrica de $Q = 183 \pm 6$ kJ/mol y 4.7×10^{-11} m²/s para la aleación W-2V, y de $Q = 240 \pm 11$ kJ/mol y $K_o = 1.4 \times 10^{-9}$ m²/s para la aleación W-2VY. La energía de activación para el crecimiento de grano se ha comparado con la obtenida suponiendo que el crecimiento de grano se debe a la difusión del límite de grano y debe coincidir con la entalpía de activación correspondiente al crecimiento del grano ideal. Para el W puro los valores publicados [2], de la entalpía de activación de auto-difusión del límite de grano están en el rango de 377–468 kJ/mol. Por otra parte, según la bibliografía [2], para el W puro, si el tamaño de grano está por encima de 10 µm, la entalpía de activación es de (211 ± 13) KJ/mol. Estos datos indican que en W-2V la estructura de grano de tamaño sub-micrométrico en la estructura W-2V es bastante más inestable que una estructura de grano de tamaño micrométrico en el W puro. Esto se observa claramente en los histogramas de la Fig. 4.5 y Fig. 4.6, donde no se aprecia un crecimiento importante de grano en la población de tamaño micrométrico mientras que la población submicrométrica se desplaza a tamaños mayores al aumentar la temperatura. Aunque la adición Y_2O_3 produce un aumento considerable de la entalpía de activación para el crecimiento de grano submicrométrico, la estructura de grano de tamaño submicrométrico sigue siendo inestable a 1573 K. No obstante, los datos obtenidos indican que la presencia de Y_2O_3 retarda el crecimiento de los granos grueso incluso a 1973K.

4.1.2 Medidas de microdureza

La Fig. 4.7 muestra el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microdureza. La microdureza para W-2VY es entre 2,5 y 3 veces superior a la de la aleación W-2V. Este incremento puede atribuirse a la dispersión de las partículas de Itria. En ambas aleaciones se observa una disminución a partir ~ 1573 K que coincide con el crecimiento de grano de la población de tamaño submicrométrico. Sin embargo no es posible establecer una correlación clara entre el tamaño de grano medio de estas aleaciones y la microdureza.

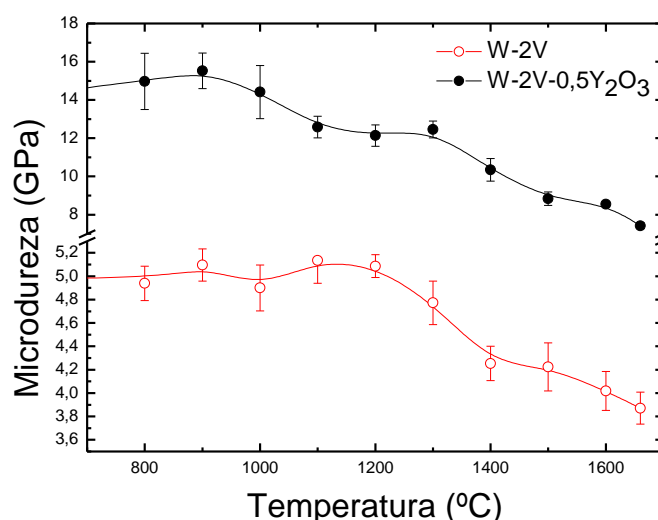


Fig. 4.7 Microdureza frente a la temperatura de los tratamientos térmicos.

4.2 Difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS)

La técnica de difracción de neutrones a bajo ángulo SANS (Small-Angle Neutron Scattering) se utiliza para el estudio de la morfología y distribución de tamaños de partículas dispersas en un medio homogéneo. La ventaja de la técnica SANS frente a la microscopía electrónica, es que mediante SANS se obtiene información de toda la muestra a escala macroscópica, mientras que por microscopía electrónica sólo se analiza una pequeña área de la muestra. Los experimentos de SANS se realizaron en el JCNS (Julich Centre for Neutron Sciens) en el reactor de investigación FRM II en Garching (Alemania). Los datos experimentales de W-La y W-Y fueron obtenidos en el difractómetro KWS-1 con unas longitudes de onda para los neutrones de 7 Å y unas distancias de muestra-detector de 2, 8 y 20 m. Para el W los datos se recogieron en el difractómetro KWS-2 con unas longitudes de onda de 3.5, 7.6 y 19.6 Å y unas distancias probeta-detector de 2, 8 y 20 m respectivamente [3].

Estas condiciones experimentales se corresponden con un ángulo de dispersión en el intervalo 0.06-4.5; lo que permite tener acceso a un rango de Q entre 0.002 y 0.14 Å⁻¹. Estos valores de Q permiten obtener información sobre centros de dispersión con un tamaño desde 5 a 310 nm. Los datos experimentales consistieron en una serie de curvas en la que se representa la sección eficaz $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Omega}$ en función de la transferencia de momento Q . Los valores experimentales de la sección eficaz $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Omega}$ se consiguieron siguiendo el procedimiento estándar. Las curvas se han ajustado siguiendo el modelo propuesto por Beauge [4-5].

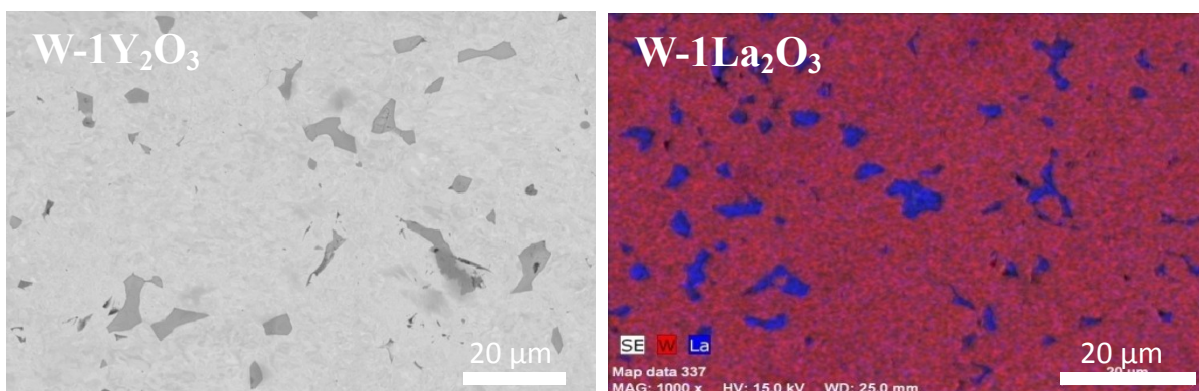


Fig. 4.8 Imágenes SEM (BSE) de W-Y y W-La.

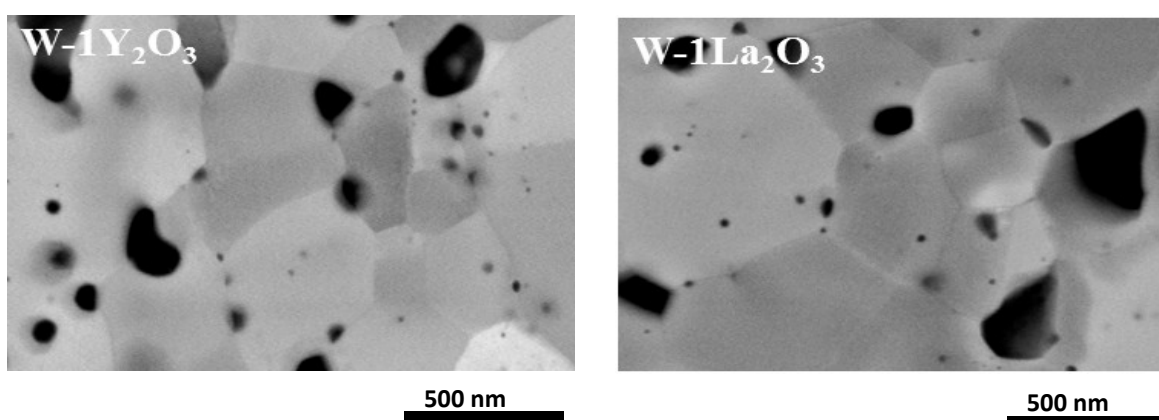


Fig. 4.9 Imágenes de SEM a altos aumentos de W-Y y W-La.

4.2.1 Microestructura por SEM

La Fig. 4.8 resume la microestructura de las aleaciones de W-Y y W-La mediante imágenes de SEM obtenidas por electrones retrodispersados (BSE). En ellas se observa la presencia de islas ricas en óxidos complejos conteniendo La e Y, respectivamente, con unos tamaños del orden de $\sim 10 \mu\text{m}$. Con el fin de comprobar la presencia de partículas nanométricas de Y_2O_3 o La_2O_3 en la microestructura, se llevo a cabo un estudio de la microestructura mediante SEM de alta resolución y TEM [1, 3]. Las imágenes obtenidas de ambas aleaciones se muestran en la Fig. 4.9. Por consiguiente puede concluirse que en las aleaciones ODS W-Y y W-La existen partículas nanométricas de diferentes tamaño uniformemente distribuidas (para ver una descripción detallada ver sección 3.2.2).

4.2.2 Resultados del análisis por SANS

Los datos experimentales de SANS se representan mediante curvas normalizadas de la intensidad de dispersión I en función del vector de dispersión Q [6-7]. En las aleaciones ODS W-Y y W-La, los centros dispersores están constituidos por las partículas de Y_2O_3 y La_2O_3 , respectivamente, más poros. En el caso del W puro los centros dispersores son únicamente poros. Las curvas de la sección eficaz de dispersión $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Omega}$ representan el contraste entre los centros dispersores y la matriz de wolframio. Los centros dispersores están distribuidos en la matriz y no hay correlaciones entre ellos, por lo que las curvas de dispersión se ajustaron siguiendo el procedimiento unificado de Beaucage para un sistema diluido [6, 8-9]. Suponiendo que los centros dispersores tienen forma esférica, las curvas de dispersión pueden ajustarse como la suma de funciones potenciales-exponenciales independientes, es decir:

$$I(Q) = \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp\left(-\frac{Q^2 R_{Gi}^2}{3}\right) + B_i \left\{ \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{Q R_{Gi}}{\sqrt{6}}\right) \right]^3}{Q} \right\}^{P_i} \right) \quad (4.2)$$

El índice i se refiere a una región particular de la curva de dispersión, donde los datos se ajustan a una función exponencial-potencial simple, o a una función de distribución unificada, G_i es el factor Guinier, R_{Gi} es el radio de giro, B_i es el factor de Porod y P_i es el exponente de Porod.

Material	Índice de Población	G_i cm^{-1}	B_i $[cm^{-1} \text{\AA}^{-P_i}]$	R_{Gi} $[nm]$	P_i	$\langle R_i \rangle (nm)$
W-Y	I	9.4×10^4	1.0×10^{-9}	116 ± 6	4.9	---
	II	514.1	9.5×10^{-8}	44 ± 1	4	55
	III	3.016	1.0×10^{-7}	13 ± 1	4	16
W-La	I	1.9×10^4	2.9×10^{-7}	75 ± 2	4	95
	II	23.0	3.5×10^{-7}	17 ± 1	4	21
W	I	7.1×10^{-6}	2.95×10^{-6}	177 ± 2	3.8	200

Tabla 4.1 Ajuste de los parámetros a partir de los datos por SANS analizados usando la aproximación empírica de Beaucage. $\langle R_i \rangle$ es el radio medio de los centros de dispersión

La Fig. 4.10 muestra las curvas $I(Q)$ frente a Q para las aleaciones W-Y y W-La. Las curvas se ajustaron mediante tres funciones Beaucage para la aleación W-Y y de dos en el caso de la aleación W-La. Esto implica que los centros de dispersión presentan una distribución tri-modal para W-Y y una distribución bi-modal para W-La. Cada función ajustada corresponde con un rango específico de valores de Q marcados en las curvas de dispersión de la Fig. 4.10. Los parámetros de las funciones de Beaucage unificadas se presentan en la Tabla 4.1. Estas funciones tienen un exponente de Porod $P = 4$, salvo para la función denotada como I para el W-Y, cuyo valor es

$P = 4.9$. El valor de P está relacionado la estructura de los objetos dispersados; $P = 4$ indica que la interfase matriz/centro de dispersión está bien definida. En el caso de que $P > 4$ la interfase entre matriz/centros dispersores es difusa [6].

Para el W, la curva $I(Q)$ frente a Q se ajusta a una única función de Beaucage, tal y como puede apreciarse en la Fig. 4.11. Los parámetros del ajuste se recogen en la Tabla 4.1. En este caso el exponente de Porod es $P = 3.8$, lo que indica que los centros de dispersión (poros) tiene una “estructura de masa fractal” [8]. Al ajustarse toda la curva mediante una sola función de Beaucage, la distribución de tamaño de los poros es monomodal; el rango de tamaño de los poros se encuentra en el intervalo 5-310 nm.

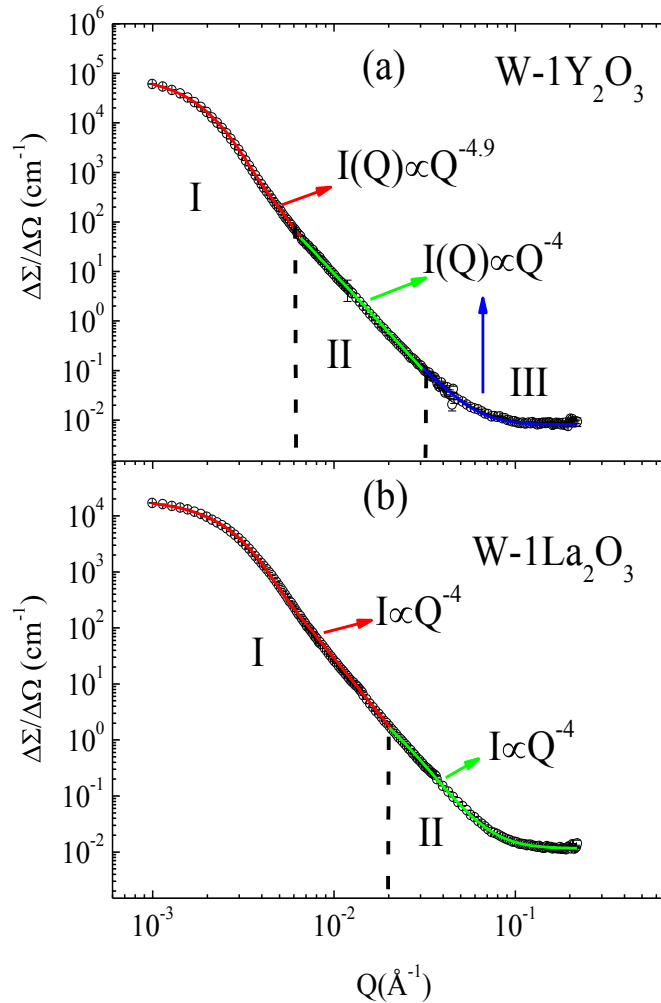


Fig. 4.10 Curvas $I(Q)$ frente a Q ajustadas mediante funciones de Beaucage (a) W-Y y (b) W-La.

En los ajustes de las curvas $I(Q)$ frente a Q existen algunas magnitudes, denominadas invariantes, que son independientes del modelo considerado para describir los centros dispersores. A partir de ellas es posible obtener información sobre los centros dispersores. Una de estas magnitudes es el invariante Z que, para el caso de que haya un solo tipo de centros dispersores [9], viene dado por la expresión:

$$Z = \int_0^\infty Q^2 I(Q) dQ = 2\pi\phi_2(1 - \phi_2)(\rho_{11}^* - \rho_2^*)^2 \quad (4.3)$$

ϕ_2 es la fracción en volumen en la matriz de los centros dispersores, y ρ_i es la densidad de longitud de dispersión coherente para la fase i . El valor de Z ha sido evaluado para el W a partir de los datos de SANS que se muestran en la Fig. 4.11, mediante una integración en Q en todo el rango explorado, usando las densidades de longitud de dispersión de $3.06 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para el W y 0 para los poros. La fracción en volumen de los poros es 2.8 vol. %. Este valor está muy próximo a la fracción en volumen obtenida a partir de las medias de densidad, 2.4 vol. %. Se debe resaltar que los neutrones son sensibles tanto a los poros cerrados como a la porosidad abierta.

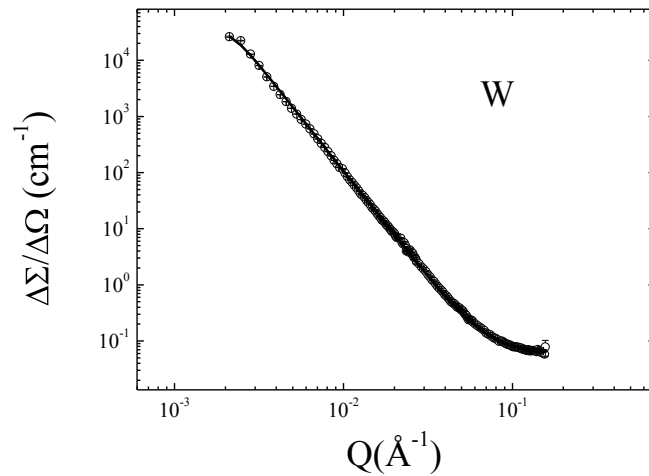


Fig. 4.11 Ajuste de los datos por SANS para el W, mediante el modelo unificado de Beaucage.

En el caso de que el factor de Porod sea $P=4$ o próximo, es posible obtener la distribución de tamaños de los centros dispersores, pues hay expresiones tabuladas para ello. En el caso de que se asuma una función de distribución logarítmica, la distribución de tamaños viene dada por la expresión [10]:

$$f(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp\left\{-\frac{[\ln(\frac{R}{m})]^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (4.4)$$

donde R es el radio de la partícula, m la mediana del radio y σ un parámetro relacionado con la media y la mediana. El valor medio del radio es $\langle R \rangle = m \exp(\sigma^2/2)$. Los valores de σ y m de $f(R)$

pueden evaluarse a partir los parámetros del ajuste de la correspondiente función de Beaucage [10]:

$$\sigma = \left\{ -\frac{\ln \left[\frac{BR_G^4}{1.62G} \right]}{2\sigma^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$m = \left\{ \frac{5R_G^2}{3\exp(1.4\sigma^2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

Los valores medios de $\langle R \rangle$ se muestran en la Tabla 4.1. Las funciones de distribución $f(R)$ se representan en la Fig. 4.12.

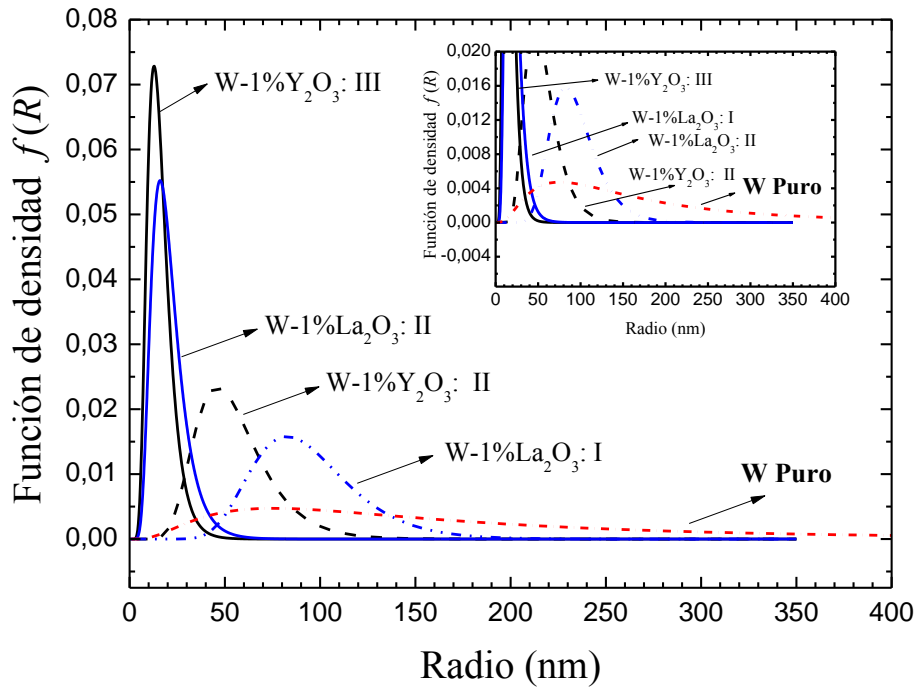


Fig. 4.12 Distribución de tamaños de los centros de dispersión para el W, W-Y y W-La. Estos valores han sido obtenidos a partir de los datos de SANS asumiendo que su forma es esférica.

La función de distribución para la población con un exponente de Porod $P = 4.9$ no ha podido calcularse. Los poros no pueden ser responsables de una intensidad de dispersión con un exponente de Porod de 4.9, porque una interfase matriz/poro con una densidad de longitud de dispersión que cambie continuamente es inviable. Tampoco para partículas de una segunda fase embebida en la matriz de W, que tiene interfases con un cambio pronunciado de la densidad de longitud de dispersión. Estos objetos dispersos tienen que incluir una variación continua de la longitud de difusión a través de la interfaz. Esto podría ser provisionalmente interpretado como la evidencia de Y₂O₃ descompuesta o formación de óxidos complejos en el espacio de los poros de mayores dimensiones [6, 10].

La naturaleza de los centros de dispersión asociados con un exponente de Porod $P=4$ en las aleaciones ODS, puede analizarse suponiendo que la distribución de poros en la aleación W-ODS es similar al del material W puro, ya que las aleaciones W-La y W-Y han sido producidas siguiendo la misma ruta pulvimetalúrgica. De acuerdo con las distribuciones representadas en la Fig. 4.12, la contribución de los poros puede considerarse despreciable a las poblaciones III de W-Y y II de W-La. Los centros de dispersión que contribuyen a la intensidad en esos intervalos de Q podrían ser provisionalmente atribuidos a una segunda fase de nanopartículas. Este resultado ha sido verificado mediante TEM, habiéndose observado partículas de óxidos en la matriz de W correspondientes a este rango de tamaños (ver Capítulo anterior, en la sección 3.2.2).

Por el contrario, la superposición entre las funciones de densidad de poros y las poblaciones II en el W-Y y I en el W-La, indican una contribución notable a la dispersión de los poros. El radio de los centros de dispersión de estas poblaciones estaría entre ~ 30 y 120 nm. Las imágenes por SEM que se muestran en Fig. 4.9, revelan la presencia de una densidad significativa de partículas de segunda fase con estos tamaños. La presencia de pequeños poros en la superficie de la muestra no es evidente en las imágenes de alta resolución por SEM, pero no prueba la ausencia de pequeños poros interiores. La densidad de estos poros, aún siendo pequeña, podría contribuir significativamente a la intensidad de dispersión, debido a que hay un gran contraste entre la matriz y los poros.

4.3 Análisis de las propiedades mecánicas

En este apartado se presentan los resultados de dos estudios de ensayos a flexión en 4 puntos de las aleaciones W-2V y W-2VY en función de la temperatura y de la velocidad de ensayo. Los experimentos se realizaron durante una estancia en el departamento de materiales de la Universidad de Oxford (Reino Unido). Los ensayos se realizaron sobre probetas cortadas mediante electroerosión con unas dimensiones de $1 \times 1 \times 11$ mm³, a las que se le realizó una entalla en el medio. Los ensayos se realizaron en atmósfera de Ar.

4.3.1 Análisis de la flexión en 4 puntos

A partir de los ensayos micromecánicos de flexión en 4 puntos se han obtenido las curvas tensión-deformación, la resistencia a la flexión y los módulos de flexión. Por otro lado a partir de ensayos de flexión en 4 puntos realizados a diversas temperaturas se han obtenido los valores de la tenacidad de fractura a diferentes temperaturas. La superficie de fractura de las probetas ha sido estudiada mediante SEM.

Se han realizado dos estudios, el primero comprende el análisis de los resultados de las aleaciones W-2V y W-2VY, ensayadas en un rango de temperaturas entre 200 y 900 °C y una velocidad de deformación de $3.33 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹. El segundo abarca los ensayos realizados a una temperatura de 600 °C y velocidades de deformación entre $3.33 \cdot 10^{-4}$ y $3.33 \cdot 10^{-7}$ s⁻¹. La atmósfera de ensayo fue Ar. Los datos obtenidos han sido convertidos a tensión-deformación, usando la

teoría de los mecanismos de fractura elástico lineal (MFEL) anteriormente explicada en el capítulo 2, en la sección 2.4.3 correspondiente a ensayos a flexión en 4 puntos.

4.3.2 Resultados para el W-2V y W-2VY a diferentes temperaturas

Curvas tensión-deformación

Las curvas tensión-deformación para W-2V y W-2VY obtenidas a partir de los ensayos de flexión a temperaturas entre 200-900 °C y a velocidad de deformación de $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ se muestran en Fig. 4.13. Las aleaciones muestran un comportamiento completamente frágil a una velocidad de deformación de $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, independientemente de la temperatura.

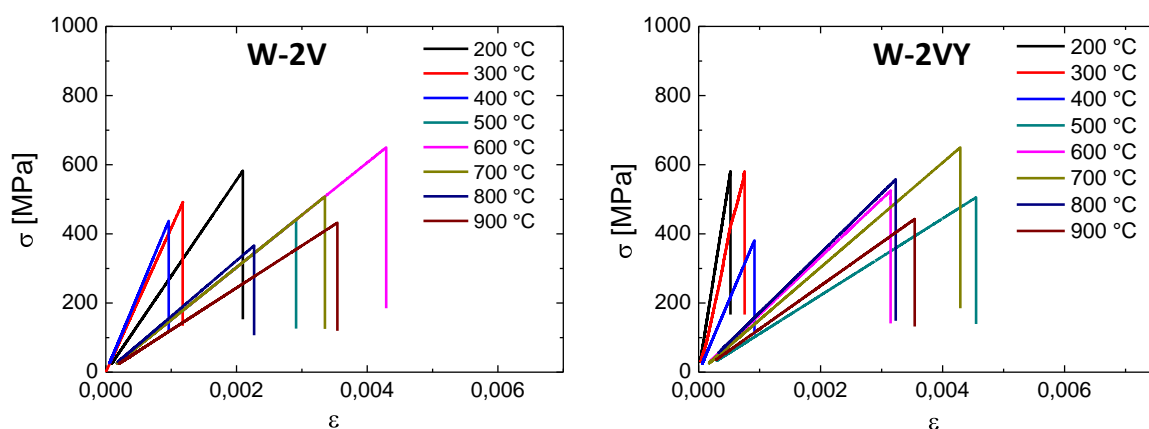


Fig. 4.13 Curvas tensión-deformación de las aleaciones W-2V y W-2VY ($\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) a diferentes temperaturas.

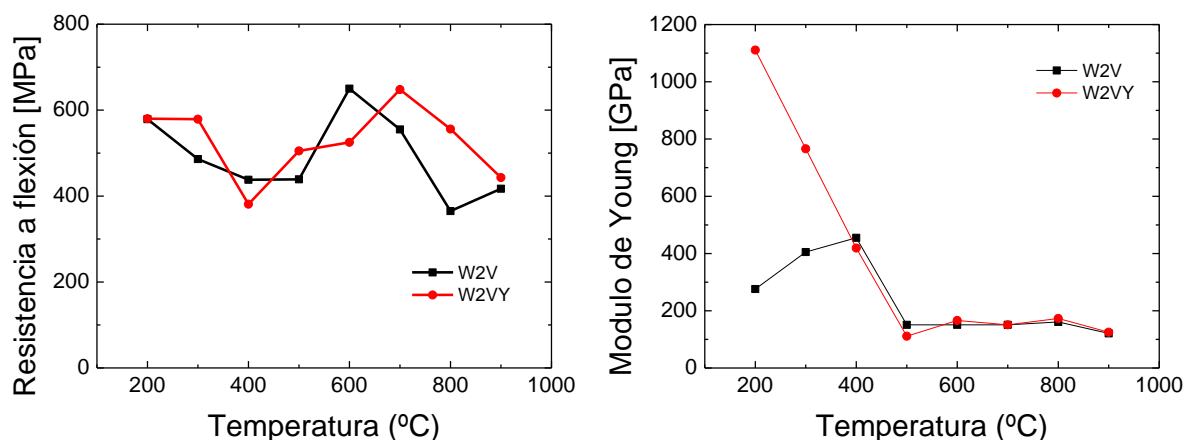


Fig. 4.14 Variación de la resistencia a flexión y el módulo de flexión con la temperatura de las aleaciones W-2V y W-2VY ($\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Los valores medios para el módulo de flexión y resistencia a flexión (hasta la rotura) se presentan en la Fig. 4.14. En general, la resistencia a la flexión de W-2VY es mayor que la observada en W-2V en todo el rango de temperaturas. En lo que se refiere a la variación de la resistencia a la flexión con la temperatura, no se aprecia una tendencia clara en ninguna de las aleaciones. Todo parece indicar que la resistencia a la flexión no depende de la temperatura. Por otro lado, en lo que se refiere al módulo de flexión este disminuye con la temperatura en ambas aleaciones, aunque en ambas aleaciones a partir de 500 °C el módulo de flexión permanece constante.

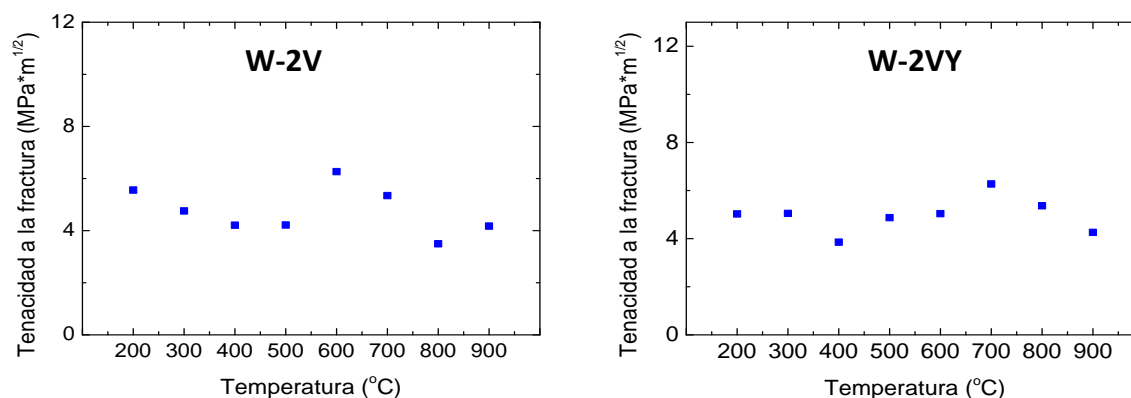


Fig. 4.15 Variación de la tenacidad a la fractura con la temperatura para las aleaciones W-2V y W-2VY ($\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

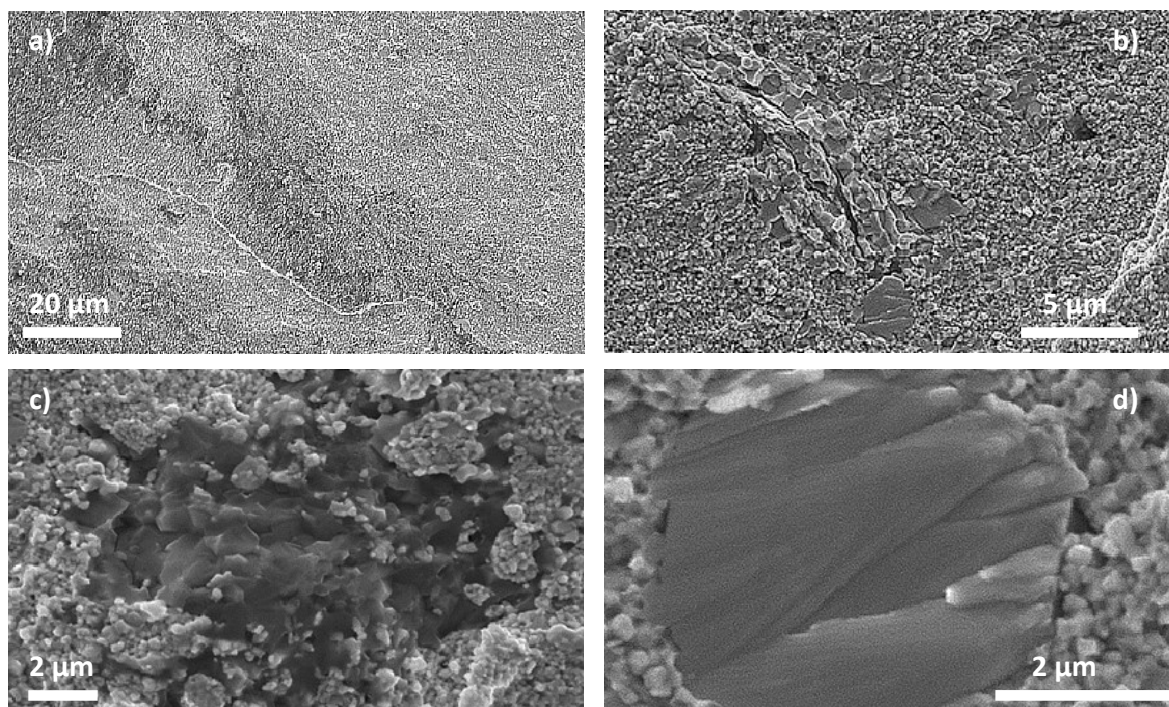


Fig. 4.16 Imágenes por SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2V ensayada a flexión en 4 puntos a $T=200^{\circ}\text{C}$ ($\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

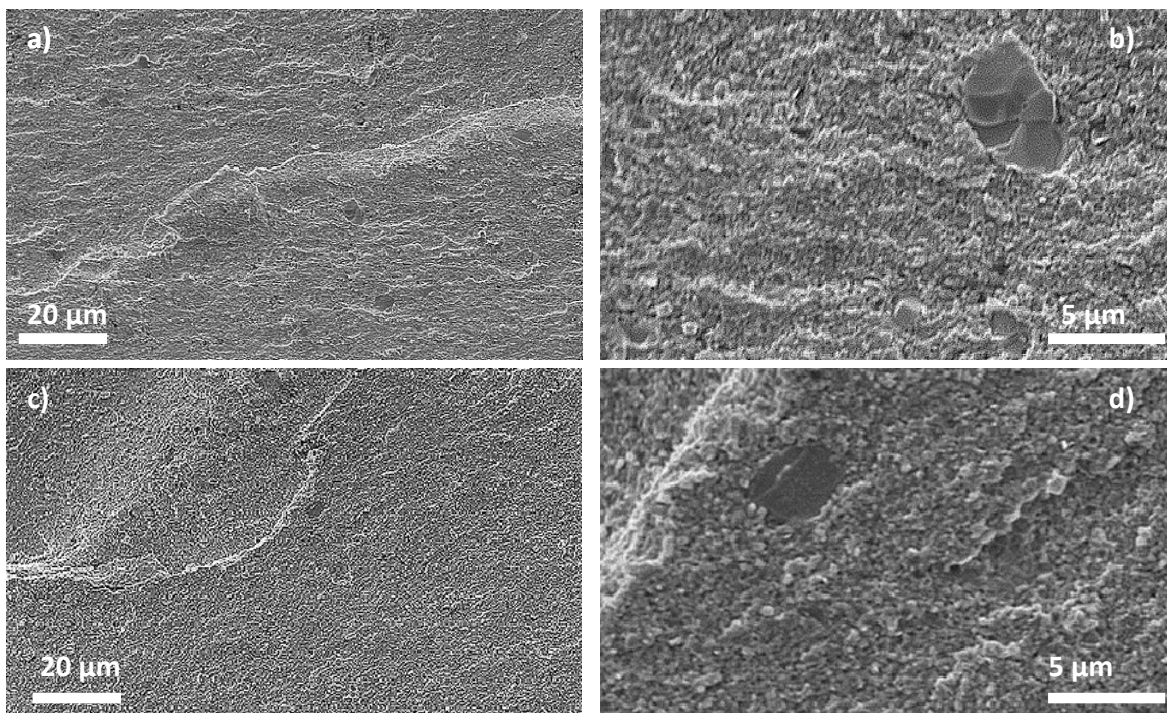


Fig. 4.17 Imágenes SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2V ensayada a flexión en 4 puntos a una temperatura de 600 °C (a) y(b) y de 900 °C (c) y (d) ($\dot{\epsilon}=3.3\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

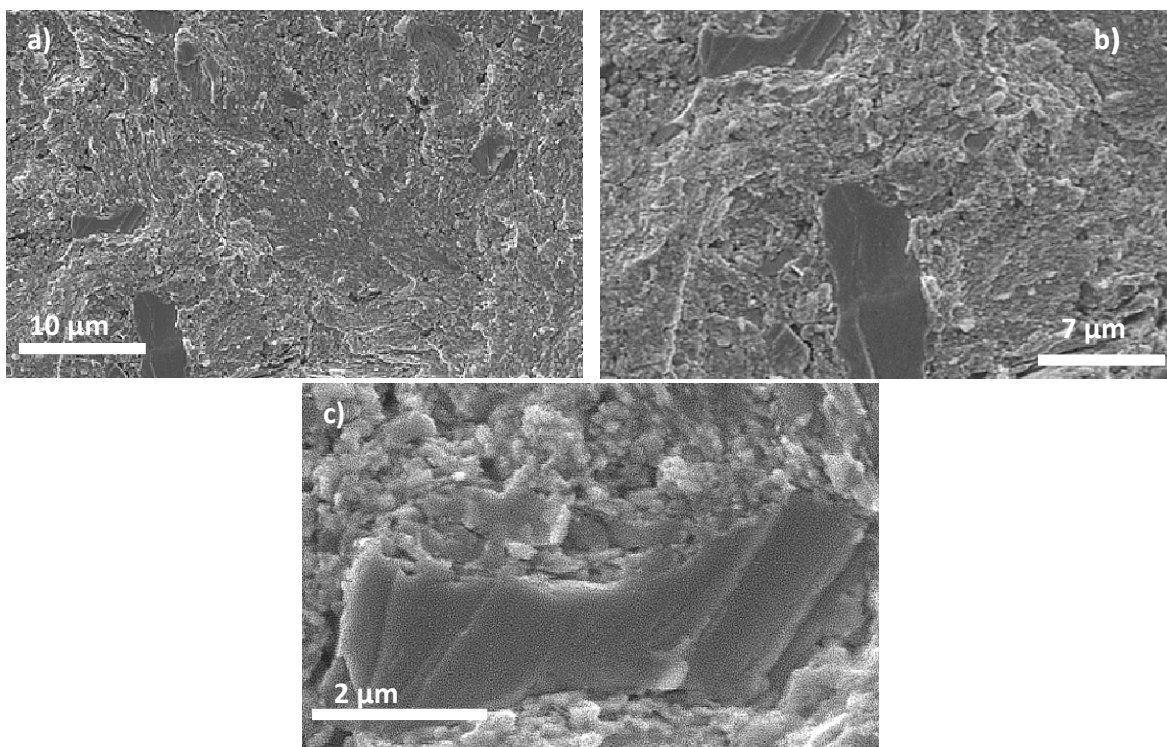


Fig. 4.18 Imágenes SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2V ensayada a flexión en 4 puntos a una T=200 °C ($\dot{\epsilon}=3.3\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

La Fig. 4.15 muestra la tenacidad a la fractura en función de la temperatura. Como ocurre para la resistencia a la flexión, los valores de tenacidad a la fractura no parecen tener una dependencia clara con la temperatura. Su valor es similar en ambas aleaciones y varía entre 4 y 7 MPam^{1/2}.

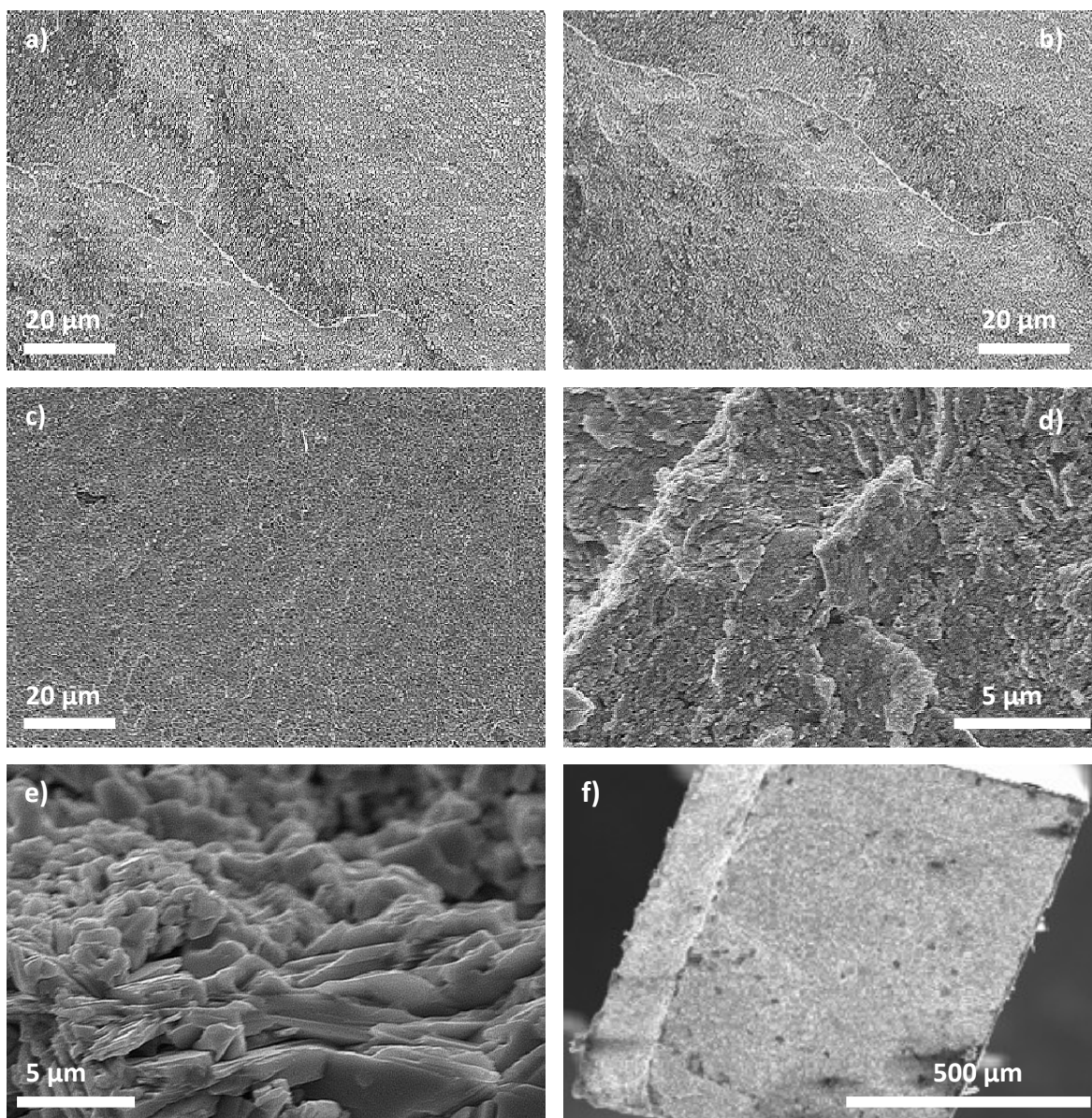


Fig. 4.19 Imágenes SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2VY ensayada a flexión en 4 puntos a T= 600 °C (a)-(b) y T=900 °C (c)-(d)-(e)-(f) ($\dot{\epsilon}=3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Fractografía

Las Fig. 4.16 y Fig. 4.17 muestran el efecto de la temperatura sobre la fractura de la aleación de W-2V. Independientemente de la temperatura, los mecanismos de fractura son una mezcla de

mecanismos intergranulares y transgranular. En la imagen mostrada en la Fig. 4.16-(d) puede apreciarse claramente el clivaje de los granos de W. La fractura es claramente frágil.

Las Fig. 4.18 y Fig. 4.19 muestran imágenes de la fractura de la aleación W-2VY tras los ensayos de flexión a 4 puntos a 200, 600 y 900 °C. A 200 °C los mecanismos de fractura que actúan son transgranular e intergranular. Cuando aumenta la temperatura el mecanismo de fractura es principalmente intergranular (Fig. 4.19).

4.3.3 Resultados para el W-2V y W-2VY a diferentes velocidades de ensayo

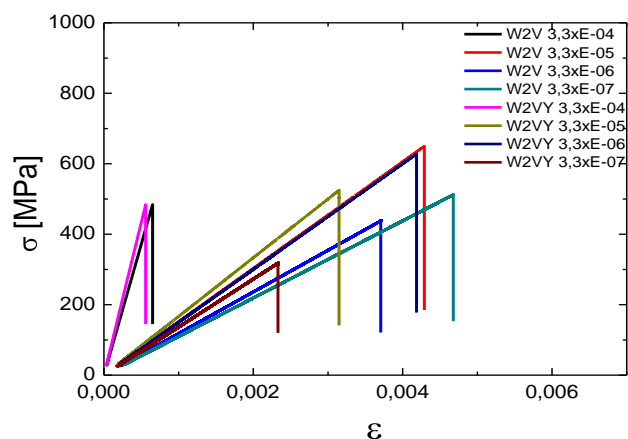


Fig. 4.20 Efecto de la velocidad de deformación en las curvas tensión-deformación de las aleaciones W-2V y W-2VY (T= 600 °C).

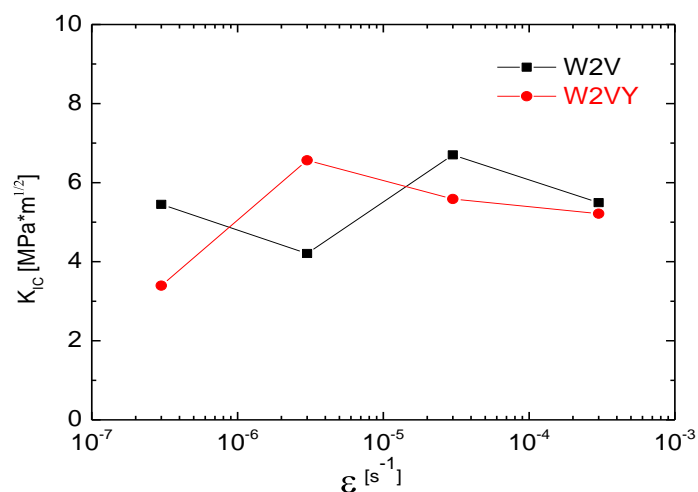


Fig. 4.21 Variación de la tenacidad a la fractura con la velocidad de deformación para las aleaciones W-2V (negro) y W-2VY (rojo) ensayadas a temperaturas (T= 600 °C).

Curvas tensión-deformación

Las curvas tensión-deformación para W-2V y W-2VY obtenidas a partir de los ensayos de flexión a 600 °C y a velocidades de deformación en el rango de $3.3 \times 10^{-7} - 3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, se muestran en la Fig. 4.20. Las aleaciones muestran un comportamiento completamente frágil a 600 °C con independencia de la velocidad de deformación. En la Tabla 4.2 se presentan los valores de resistencia y el módulo a flexión obtenidos a partir de las curvas de flexión. La resistencia a la flexión no parece depender de la velocidad de deformación. En lo que se refiere al módulo de flexión, en ambas aleaciones se observa una importante disminución al pasar de una velocidad de deformación de $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo al continuar disminuyendo la velocidad de deformación por debajo de $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ el módulo de flexión permanece constante.

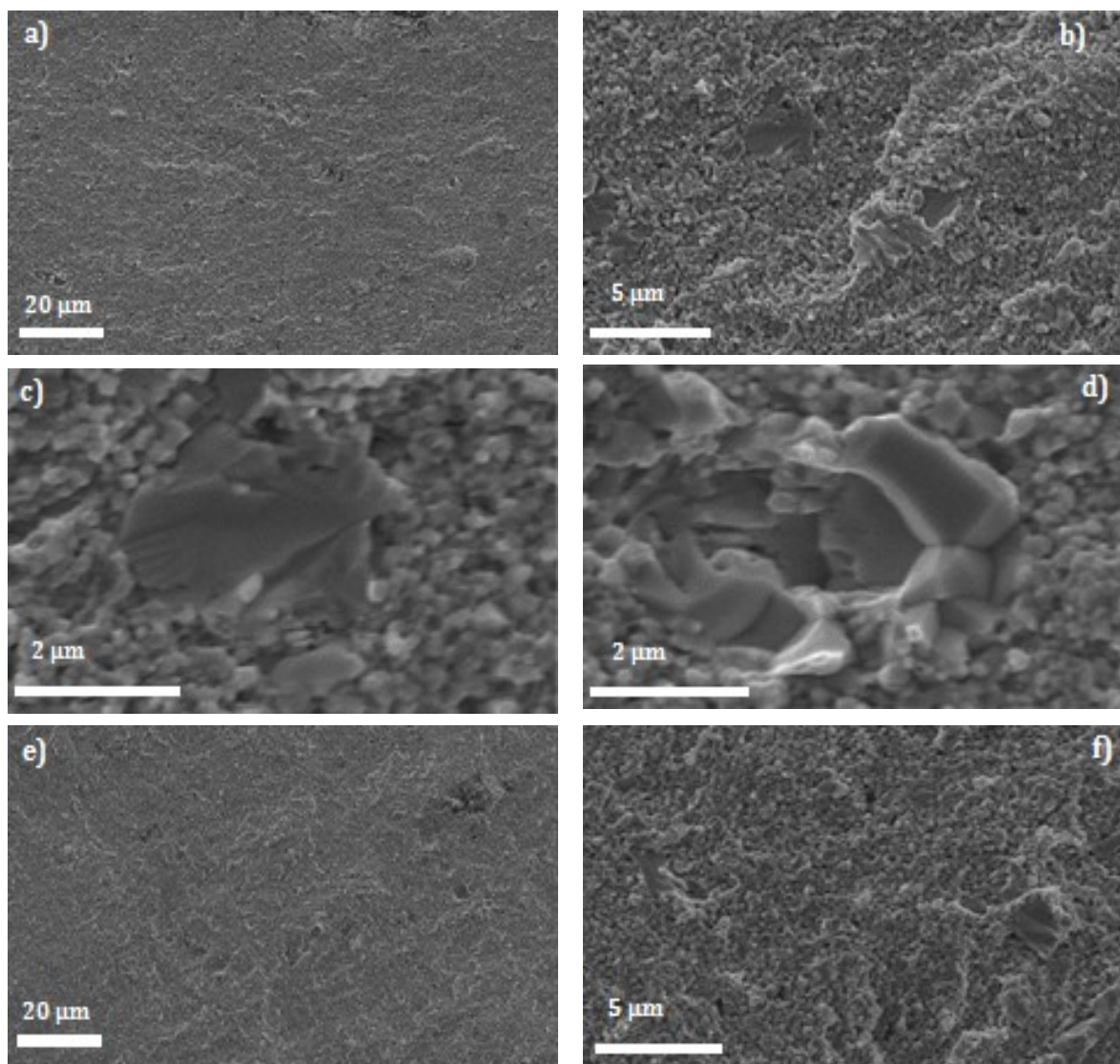


Fig. 4.22 Imágenes SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2V ensayada a flexión en 4 puntos a unas velocidades de flexión de $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a)-(d) y de $3.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (e)-(f) ($T = 600 \text{ °C}$).

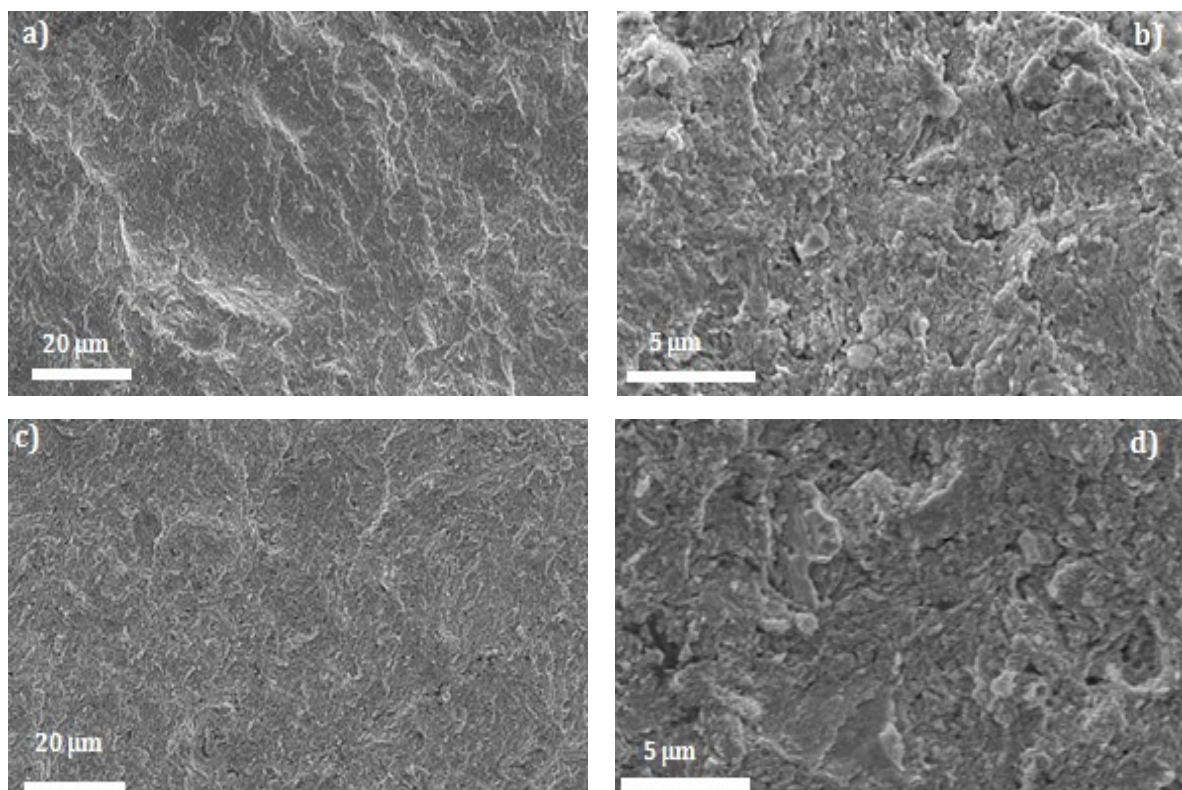


Fig. 4.23 Imágenes SEM que muestran la superficie de fractura de la aleación W-2VY ensayada a flexión en 4 puntos para velocidades de deformación de $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (a)-(b) y de $3.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (c)-(d) ($T = 600^\circ\text{C}$).

Velocidad de ensayo [s^{-1}]	W-2V		W-2VY	
	Resistencia a la flexión [MPa]	Modulo [GPa]	Resistencia a la flexión [MPa]	Modulo [GPa]
3.3×10^{-4}	417	744	502	866
3.3×10^{-5}	650	151	525	166
3.3×10^{-6}	439	119	628	149
3.3×10^{-7}	512	109	320	136

Tabla 4.2 Resistencia y modulo de flexión de las aleaciones W-2V y W-2VY ensayadas a distintas tasas de deformación ($T = 600^\circ\text{C}$).

La Fig. 4.21 muestra la tenacidad a la fractura medida a 600°C en función de la velocidad de la deformación. Como ocurre con la tensión de fractura, los valores de tenacidad no parecen tener una dependencia definida con la velocidad de deformación.

Fractografía

Las Fig. 4.22 y Fig. 4.23 muestran el efecto de la velocidad de deformación sobre los mecanismos de fractura de las aleaciones ensayadas a 600°C . Aunque el análisis de las superficies

de fractura se ve obstaculizado por la formación de una capa de óxido durante el ensayo (Fig. 4.22-(d)), puede apreciarse que en la aleación W-2V actúan tanto mecanismos de fractura intergranulares como transgranulares. Sin embargo, en la aleación W-2VY el mecanismo de fractura es principalmente intergranular. En ambas aleaciones los mecanismos de fractura son independientes de la velocidad de deformación.

4.4 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha intentado dar respuesta a algunas de las cuestiones surgidas durante la producción y caracterización de las aleaciones de W reforzadas y no reforzadas siguiendo una ruta pulvimetalúrgica. La primera cuestión gira en torno a la microestructura, pues había que comprobar si la fabricación de las aleaciones mediante aleado mecánico produce un refinamiento de la microestructura (granos de tamaño submicrométrico) y una buena distribución de las partículas de refuerzo. La segunda cuestión se centra en la segregación de V y Ti en las aleaciones de W-V y W-Ti respectivamente. En principio en ambos casos, según el diagrama de fase W-V y W-Ti, el V y el Ti deberían estar totalmente disueltos en la matriz. Por tanto era necesario comprobar los efectos de un tratamiento térmico sobre las lagunas de V o Ti que aparecían en la microestructura. Por último era necesario comprobar si se observaba alguna mejora en las propiedades mecánicas de las aleaciones de W con respecto al W puro, en particular, en su ductilidad. Las conclusiones más importantes que se han obtenido han sido.

- 1) Las medidas de alta resolución de SEM y TEM realizadas en el W-2V y W-2VY han mostrado que, tras la sinterización por HIP, la distribución de tamaños de grano es bi-modal. Al realizar un tratamiento térmico consistente en un recocido seguido de enfriamiento rápido, los granos de tamaños submicrométrico crecen y la distribución de tamaños de grano del material se hace monomodal a 1973 K. Para la población de grano submicrométrico, el tamaño de grano inicial se encuentra en torno a 100 nm para W-2V y en torno a 200 nm para W-2VY. La población de tamaño micrométrica tiene un tamaño en torno a 10 μm en ambas aleaciones.
- 2) En las medidas de difracción de neutrones a pequeño ángulo, en W-Y y W-La se ha mostrado que hay partículas nanométricas de Y_2O_3 y La_2O_3 respectivamente, que están uniformemente distribuidas en la muestra. En W-Y las partículas están distribuidas según una distribución tri-modal mientras que en W-La la distribución es bi-modal. En ambos casos en la población de mayor tamaño ~ 50 nm para W-Y y ~ 100 nm para W-La, se ha establecido mediante las medidas de SANS, que la presencia de poros con tamaños parecidos es importante.
- 3) En las medidas mecánicas se ha comprobado que las aleaciones W-2V y W-2VY tienen un comportamiento frágil hasta 900 °C. Entre 200 y 900 °C, Las probetas fallan de forma frágil para todo el rango de temperaturas y de velocidades de ensayo. No obstante por

debajo de 400 °C y a la velocidad más rápida de ensayo, se consigue una menor deformación a fractura.

4.5 Bibliografía

- [1] J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja. *Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing*. Fusion Eng. and Des. 86, 9–11, (2011), 2534-2537
- [2] J. K. Mason, C. A. Schuh. *The generalized Mackenzie distribution: Disorientation angle 10distributions for arbitrary textures*. Acta Mater. 57 (2009) 4186–4197.
- [3] A. Muñoz, J. Martínez, M.A. Monge, B. Savoini, R. Pareja, A. Radulescu, *SANS evidence for the dispersion of nanoparticles in W–1Y₂O₃ and W–1La₂O₃ processed by hot isostatic pressing* International J. of Ref. Met. and Hard Mat. 33, (2012) 6-9.
- [4] H. K. Kammler, S.E. Pratsinis G. Beaucage, *Particle size distributions from small-angle scattering using global functions*, J. Appl. Cryst., 37 (2004) 523-535.
- [5] H. Gleiter, *Nanostructured Materials: Basic Concepts and Mic.*, Acta Met. , 48 (2000) 1-29.
- [6] G. Beaucage, *Aproximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering*, J. Appl. Cryst., 28 (1995) 717-728.
- [7] G. Beaucage, "Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension," *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 134-146.
- [8] M. Rühle, J. Almanstötter. *Grain growth phenomena in tungsten wire*, Int. J. Ref. Met. Hard Mat. , 15 (1997) 295-300.
- [9] I. A. Feign and D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Ed. G. W. Taylor, Plenum Press, (1987).
- [10] Beaucage G, Kammler HK, Pratsinis SE. *Particle size distributions from small-angle scattering using global functions*. J. Appl Cryst 37 (2004) 523–35.

Capítulo 5

Desgaste

5.1 Introducción	133
5.2 Medidas experimentales	135
5.3 Resultados experimentales	140
5.4 Dependencia de la tasa de desgaste con la carga de ensayo. Validez de la ecuación de Archard	155
5.5 Conclusiones.....	157
5.6 Bibliografía	157

5.1 Introducción

Este capítulo se ha dedicado al estudio del comportamiento tribológico del W y sus aleaciones. La tribología puede definirse como: “la ciencia y la tecnología de la interacción entre superficies en movimiento relativo” [1]. La caracterización del comportamiento tribológico es fundamental para la aplicación de un material en componentes que presenten superficies sometidas a fricción, bien sea por rodadura o deslizamiento.

Existe un gran número de técnicas experimentales para su estudio, siendo la metodología general aplicar una fuerza controlada sobre un material en movimiento relativo respecto de otro, para producir fricción entre las superficies en contacto. Se estudian las variaciones en la fricción y desgaste obtenidos en función de la fuerza aplicada, controlando numerosos parámetros como tipo de movimiento relativo (rodadura o deslizamiento), temperatura o condiciones del ambiente en que se realiza el ensayo. Los parámetros que se analizan en dichos ensayos son la pérdida de volumen superficial, la rugosidad, los cambios químicos experimentados, los cambios morfológicos superficiales y los coeficientes de rozamiento y desgaste. El análisis de los resultados no sólo permite determinar la resistencia de los materiales al desgaste en función de su estructura o composición, sino que también permite establecer su comportamiento en función de la geometría, acabado final, y entorno físico/químico de aplicación del material.

Los cambios experimentados por la superficie del material debidos a la fricción, así como los resultados obtenidos durante los ensayos tribológicos, son fuertemente dependientes de las condiciones de ensayo, estado y preparación de las superficies, carga aplicada, temperatura ambiente, humedad relativa, geometría y propiedades físico-químicas del elemento utilizado para aplicar la fuerza sobre el material a ensayar, y del uso de lubricantes o de un tercer cuerpo. El término “sistema tribológico” permite englobar todos estos factores, así como los fenómenos que se generan en el propio sistema [2]. Para comparar los resultados, los ensayos deben realizarse siguiendo unas normas estrictas que garanticen unas condiciones de ensayo fijas.

En este capítulo se presentan las medidas del coeficiente de rozamiento y de resistencias al desgaste de las aleaciones producidas mediante el estudio del volumen de material extraído y el coeficiente de desgaste obtenido en condiciones experimentales controladas e idénticas para todas las muestras. Además, se han caracterizado las superficies de desgaste tras los ensayos tribológicos, la degradación de la superficie utilizada para aplicar la fricción y el polvo arrancado durante el ensayo, ‘*wear debris*’.

5.2 Medidas experimentales

El estudio del comportamiento al desgaste se ha realizado mediante la técnica de ensayos denominada Pin-on-disk. Éste es uno de los tipos de ensayo más utilizados debido a su versatilidad y capacidad para proporcionar una relación geométrica sencilla y controlable entre la punta y el material a analizar durante la prueba. El equipo utilizado es el desarrollado por la empresa MicroTest, formado por un disco giratorio sobre el que se coloca el material a ensayar con su superficie en posición horizontal y paralela al disco. La carga es aplicada mediante un brazo

terminado en una bola fija o “*pin*”, que es el elemento que desgasta o erosiona la superficie de la muestra. En nuestro caso la bola era de alúmina Al_2O_3 con un diámetro de 3 mm.

La velocidad de giro del plato soporte de la muestra se ha mantenido constante, así como la posición del brazo de carga fija-pivotante. Durante el ensayo se han registrado automáticamente la velocidad, el recorrido y la carga aplicada. Estos datos permiten obtener la fuerza de rozamiento y el coeficiente de rozamiento. El software utilizado para la adquisición y análisis de los datos ha sido MT4002 desarrollado por MicroTest [3].

5.2.1 Teoría del desgaste. La ecuación de Archard

El desgaste se define como “el daño gradual que resulta cuando dos materiales se mueven en contacto uno con otro, lo que conduce a la eliminación de materia desde una o ambas superficies” [4]. Este fenómeno ocurre por interacciones, tanto físicas como químicas, entre las superficies en contacto, y causan pérdidas de material o cambios en las propiedades de la superficie. En gran número de aplicaciones, este desgaste determina la vida útil de un componente. El desgaste no es una propiedad intrínseca del material, ni de su composición o microestructura, sino que está determinado por las características del sistema en las que el material opera. Así un cambio en las características activas (carga, velocidad, ambiente) puede ocasionar un cambio brusco en el valor de desgaste de una o ambas superficies en contacto [5-6].

Un análisis teórico simple del desgaste fue expuesto por Holm y Archard [6-7], llegando al mismo resultado que el modelo anterior de Reye, “La cantidad de material erosionado es proporcional al trabajo realizado” [8]. Dicho modelo destaca por su sencillez y describe la severidad del desgaste mediante el coeficiente de desgaste K . El uso de este coeficiente está muy extendido para describir el desgaste por deslizamiento de forma cuantitativa [2, 4, 9, 10].

El modelo de Archard asume que el contacto del pin con la muestra ocurre en la parte superior de las irregularidades de la superficie de la muestra. Por tanto, el área real del contacto pin-muestra es igual a la suma de dichas áreas de contacto y es menor que el área teórica de contacto pin-muestra. Además, debido a la deformación el área de contacto será proporcional a la carga normal aplicada. En general, para metales se asume que bajo las condiciones normales de ensayo la deformación local en las irregularidades es plástica [1, 9, 11]. Esta suposición influye en el análisis de los resultados obtenidos a partir del volumen desgastado V entre las superficies y en la tasa o velocidad de desgaste Q “*wear rate*”. El modelo de Archard parte de las hipótesis siguientes:

- Las superficies en contacto tienen cierta rugosidad y defectos, distribuidas uniformemente a lo largo de la superficie del material.
- Cuando un punto de contacto va desapareciendo, uno nuevo se va formando en otro lugar de la zona de contacto aparente, de manera que el área total de contacto permanece constante independiente de la geometría de las asperezas.
- La forma de las partículas de desgaste es semiesférica con un volumen $\delta V = \gamma a^3$, donde γ es una constante y a el radio del área de contacto. La constante γ indica que la profundidad

a la cual el material es desgarrado es proporcional al volumen de las partículas extraídas a^3 . Esto implica que estadísticamente la forma de las partículas de desgaste es independiente de su tamaño, y por tanto son geométricamente semejantes.

- Para cada sistema tribológico dado, la probabilidad de generar partículas de desgaste está determinada por una constante κ .

La tasa de desgaste Q , definida como el volumen desgastado por unidad de distancia recorrida, está dada por la suma de las contribuciones de los contactos que generan partículas de desgaste durante un tiempo dado o distancia específica. Puede expresarse como $Q = \frac{\kappa \cdot F}{3H}$, donde H es la dureza de la superficie más blanda y F la fuerza aplicada. Basándose en los resultados de los experimentos llevados a cabo por Bowden & Tabor [12], Archard supone que el mecanismo de eliminación de material más probable es mediante deformación plástica. La ecuación anterior para Q se suele escribir como:

$$Q = \frac{K \cdot F}{H} \quad (5.1)$$

siendo $K = \frac{\kappa}{3}$. De esta forma Q se comporta como una función lineal de la carga F y es inversamente proporcional a la dureza del material más blando. La constante K se denomina usualmente coeficiente de desgaste, es adimensional y su valor menor que 1. Su magnitud permite comparar la severidad del proceso de desgaste entre diferentes sistemas. También se encuentra extendido para aplicaciones técnicas el uso del coeficiente dimensional de desgaste $k = \frac{K}{H}$ en unidades de $\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$.

Aunque el modelo de Archard, recogido en la ecuación (5.1), establece una relación lineal entre la tasa de desgaste Q y la carga independientemente del sistema tribológico estudiado, experimentalmente dicha linealidad no suele cumplirse de forma estricta y en general solo se satisface en un rango limitado de cargas una vez alcanzado el estado estacionario. Experimentalmente, es común en metales observar una carga crítica por encima de la cual hay un cambio en los mecanismos del desgaste [12]. Su origen es una transición de desgaste leve a severo y a que las deformaciones plásticas pueden dejar de ser dominantes dependiendo de la carga del ensayo.

Además, el comportamiento frente al desgaste de una familia de materiales puede ser alterado por la adición de una fase dura, por la presencia de estructuras multifásicas o de partículas incoherentes¹.

En materiales endurecidos por una dispersión de partículas de óxido (ODS), las principales características que afectan a la fricción y al desgaste por deslizamiento están relacionadas con la naturaleza, forma, tamaño, orientación y fracción volumétrica de las partículas de refuerzo, y con la matriz y el diseño de la probeta de ensayo. Los principales procesos de desgaste presentes en un

¹Una fase secundaria puede afectar al desgaste debido al endurecimiento de la matriz, la reducción de las superficies reales de contacto o la mayor o menor proliferación de óxido superficial. No obstante, hay que tener en cuenta que en las aleaciones de W que se estudiarán, la matriz de W tiende a controlar los procesos de desgaste debido a su gran dureza [13].

material compuesto corresponden al desgaste de la matriz y del refuerzo, y a la formación de un tercer cuerpo o a la extracción de partículas de refuerzo [13]. Dependiendo de la forma, dureza y distribución de las fases duras, el mecanismo de abrasión puede producir distintos comportamientos frente al desgaste en materiales de durezas similares, especialmente cuando las partículas desgastadas son extraídas de la superficie por desgaste severo [14].

5.2.2 Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento de un cuerpo sobre otro. Esta definición abarca dos tipos de movimiento relativo: deslizamiento y rodadura. En el caso de un deslizamiento ideal, es necesaria una fuerza tangencial F para mover el cuerpo sobre la superficie de contacto. La relación entre esta fuerza F y la carga aplicada P normal a la superficie de contacto se conoce como coeficiente de fricción, y se denota por el símbolo μ .

$$F = \mu P \quad (5.2)$$

El coeficiente de fricción μ puede variar entre 0,001 para sistemas bien lubricados, y 10 para metales puros cuando deslizan sobre ellos mismos en el vacío [1, 12]. En condiciones normales de presión y temperatura, los coeficientes de fricción para metales sin lubricar se encuentran típicamente en el rango de 0.5 a 1.5. Se debe tener presente que el comportamiento de fricción puede depender fuertemente de las condiciones del ensayo, además de la composición y microestructura de los materiales [15].

5.2.3 Análisis del desgaste

En los ensayos de desgaste realizados mediante Pin-on-disk los parámetros de ensayo han sido: la carga aplicada, el diámetro de la trayectoria, la velocidad de giro y el recorrido total. Aunque existe una normativa de buenas prácticas para el estudio de los ensayos a desgaste mediante la técnica Pin-on-disk, no existe un convenio o norma generalizada para la selección de los parámetros de ensayo, debido a la gran heterogeneidad de los sistemas tribológicos y de los sistemas utilizados para realizar los ensayos. Los valores elegidos para este estudio han sido:

- Cargas de 3, 10, 20 y 30 N.
- Velocidad de ensayo de 375 rpm sobre una trayectoria circular de 1.5 mm de radio de giro. Esto da lugar a una velocidad relativa entre las superficies en contacto de 58.9 mm/s. El recorrido total del ensayo es de 100 metros.
- Las condiciones de temperatura y humedad corresponden a las ambientales: una temperatura de 21 °C y una humedad relativa aproximada del 50 %.
- El pin fue una esfera de 3 mm de radio de alúmina de alta densidad.

Cada ensayo se ha reproducido tres veces para comprobar la validez de los resultados. El desgaste se ha determinado a partir de la pérdida en volumen de material extraído de la probeta, mediante la medida del surco, con las técnicas de microscopía óptica y estereología. Según la Norma G 99-95a el volumen erosionado V , y su incertidumbre ΔV , vienen dados por las expresiones:

$$V = \frac{\pi r_t}{6 r_b} w^3 \quad (5.3)$$

$$\Delta V \approx \frac{\pi}{6 r_b} [w^3 \Delta r_t + 3 r_t w^2 \Delta w] \quad (5.4)$$

Siendo:

r_t el radio de la trayectoria (en mm).

w la anchura del surco medido en el microscopio óptico (en mm).

r_b el radio de la punta utilizada en el ensayo ($r_b=1.5$ mm).

V el volumen erosionado en el ensayo (en mm³).

Otro parámetro de uso muy extendido para describir el desgaste por deslizamiento es el coeficiente adimensional de desgaste K , anteriormente explicado. Dicho parámetro relaciona el volumen erosionado por unidad de distancia recorrida $Q = \frac{V}{s}$, con la fuerza aplicada y la dureza de la muestra, tal y como se muestra en la ec. 5.5:

$$Q = \frac{V}{s} = \frac{KF}{H} \quad (5.5)$$

Donde el valor del coeficiente dimensional del desgaste $k = \frac{K}{H}$ (mm³/Nm) y su incertidumbre Δk vienen dados por:

$$k = \frac{V}{Fs} \quad (5.6)$$

$$\Delta k = \left| \frac{1}{Fs} \right| \Delta V + \left| \frac{V \Delta s}{Fs^2} \right| \Delta s + \left| \frac{-V}{F^2 s} \right| \Delta F \quad (5.7)$$

$$\Delta K = \left| \frac{1}{H} \right| \Delta k + \left| \frac{-k}{H^2} \right| \Delta H \quad (5.8)$$

$$\Delta Q = \left| \frac{1}{s} \right| \Delta V + \left| \frac{-V}{s^2} \right| \Delta s \quad (5.9)$$

Siendo s la distancia recorrida en metros, F la fuerza en N y H la dureza en Pascales. En los cálculos efectuados, el valor de la dureza H ha sido el obtenido mediante medidas de la microdureza Vickers. Los valores utilizados se muestran en la Tabla 5.1. Así mismo, se muestran las densidades relativas y la porosidad respectivas, ya que estas tres magnitudes pueden ayudar a analizar los resultados obtenidos en los ensayos de fricción.

Las incertidumbres de los parámetros r , s y F han sido: $\Delta r = 0.05$ mm, $\Delta s = 0.01$ m y $\Delta F = 0.001$ N. En el caso de w , su incertidumbre Δw se ha calculado a partir de la dispersión cuadrática media de 10 medidas independientes por cada ensayo.

Además del volumen desgastado, de la velocidad y constante de desgaste, se ha determinado el coeficiente de rozamiento del material, mediante el software MT4002 [3]. Las huellas de desgaste y su microestructura se han estudiado mediante microscopía SEM y la composición del material desgastado ha sido analizada mediante microanálisis EDS de rayos-X.

Material (Referencia)	Microdureza [GPa]	Densidad (g/cm ³)	Densidad teórica	Densidad Relativa (%)	Porosidad (%)
W	1.58 (0.21)	18.8	19.3	97.6	2.4
W-La	2.61 (0.20)	17.1	18.8	90.6	9.4
W-Y	3.71 (0.18)	17.2	19.1	90.1	9.9
W-4VLa	7.41 (0.50)	16.9	17.4	97.5	2.5
W-4V	8.14 (0.30)	17.6	17.7	99.2	0.8
W-2Ti	8.28 (0.31)	18.1	18.1	100	0.0
W-4TiLa	8.31 (0.60)	16.8	16.8	100	0.0
W-4Ti	8.49 (0.50)	17.2	17.0	100	0.0
W-2V	8.91 (0.30)	18.2	18.5	98.5	1.5
W-2VY	12.4 (0.30)	17.8	18.2	97.9	2.1
W-4VY	13.1 (0.60)	17.3	17.5	98.8	1.2
W-2TiLa	13.3 (0.50)	17.2	17.7	97.3	2.7

Tabla 5.1 Microdureza, densidad observada, densidad relativa y porosidad de los materiales ensayados. Las aleaciones están ordenadas según el orden creciente de la microdureza.

5.3 Resultados experimentales

En las Fig. 5.1 se representa el coeficiente de fricción del W y de las diferentes aleaciones ensayadas en función de la carga aplicada. Los coeficientes de fricción se encuentran en el intervalo 0.4-0.8. Estos valores son similares a los encontrados en la literatura para el W ensayado en condiciones normales de humedad y temperatura, tanto sobre acero, como sobre sí mismo, y a los coeficientes de rozamiento de diferentes metales con estructura BCC sobre sí mismos [1, 6].

Como muestra la Fig. 5.1, para cargas inferiores a 20 N el coeficiente de fricción suele ser mayor para las aleaciones no reforzadas que para las reforzadas (aleaciones ODS). Sin embargo, a partir de 20 N, el coeficiente de fricción es mayor para las aleaciones ODS.

El volumen erosionado y el coeficiente de desgaste K en función de la carga aplicada se muestran en las Fig. 5.2 y Fig. 5.3, respectivamente. Las medidas del coeficiente de desgaste revelan que la transición de desgaste leve a severo se produce entre 10 y 20 N de carga aplicada. Los resultados para cada carga se discuten a continuación.

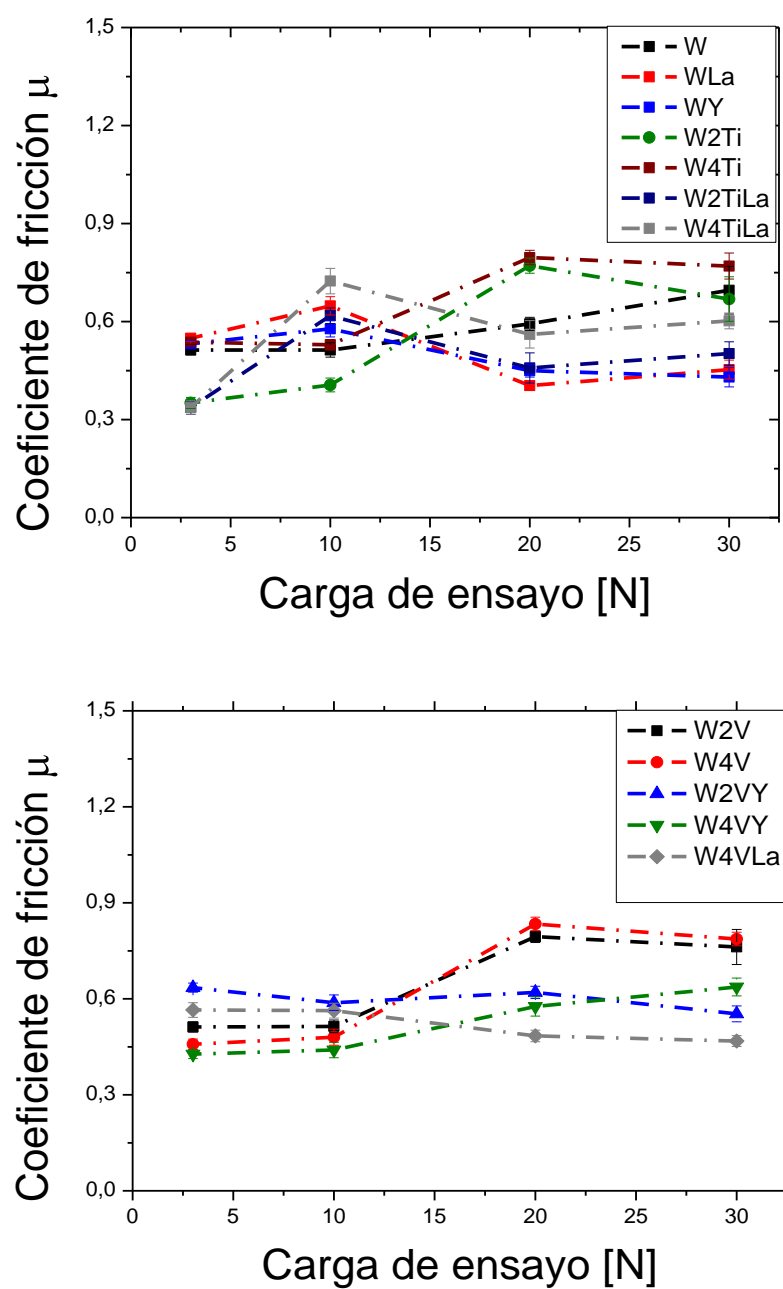


Fig. 5.1 Coeficientes de fricción en función de la carga de ensayo, para los distintos materiales.

5.3.1 Ensayo de 3N

Para esta carga aplicada el desgaste es leve para todos los materiales investigados incluido el W puro, según revela las medidas del coeficiente de desgaste mostradas en la Fig. 5.3. El aumento de la

tasa de desgaste con la carga normal sigue la ecuación Archard, y el coeficiente de desgaste K tiene un valor constante hasta superar una carga crítica [16]. Para valores superiores a esa carga crítica se produce un fuerte aumento de la tasa de desgaste, en estos experimentos dicha carga crítica se sitúa entre 10 y 20 N. Como puede apreciarse en las Fig. 5.2 y Fig. 5.3, si la carga aumenta por encima de dicho valor crítico, el comportamiento de la tasa de desgaste Q vuelve a seguir la ecuación Archard pero con un coeficiente de desgaste mucho mayor.

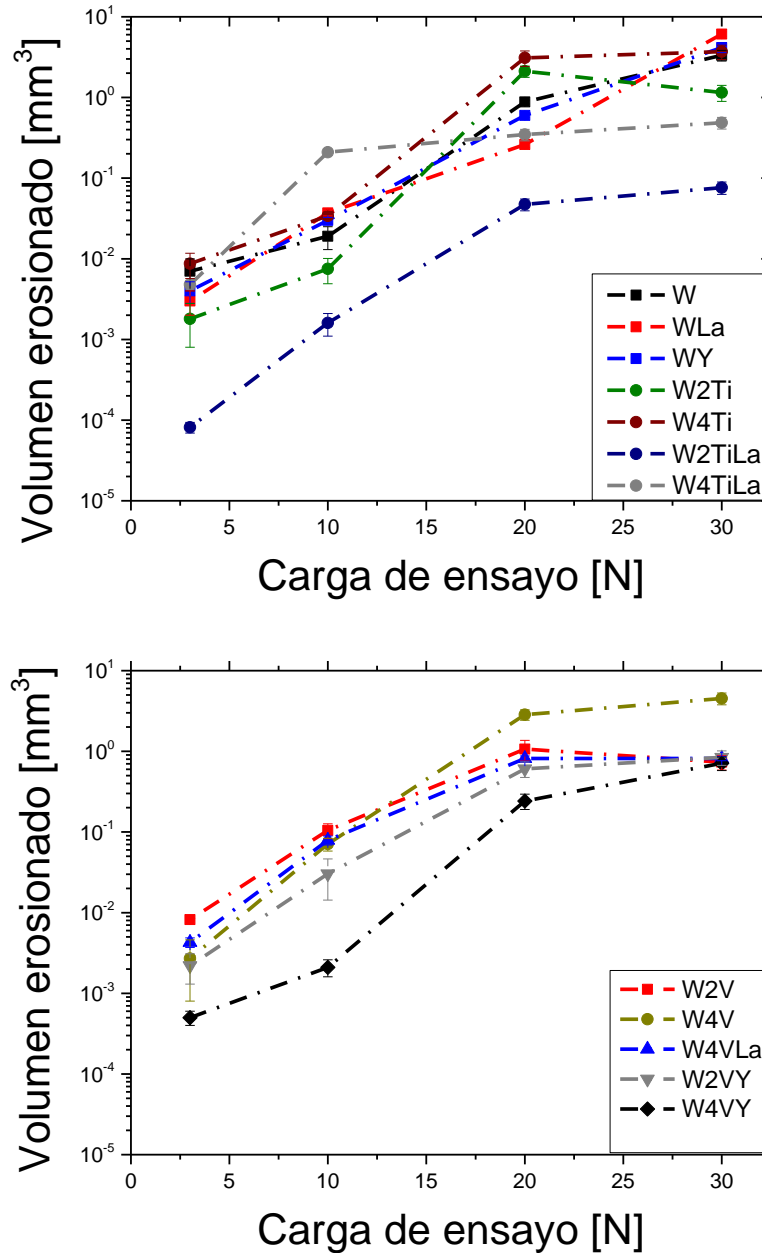


Fig. 5.2 Volumen erosionado en función de la carga aplicada, para los distintos materiales.

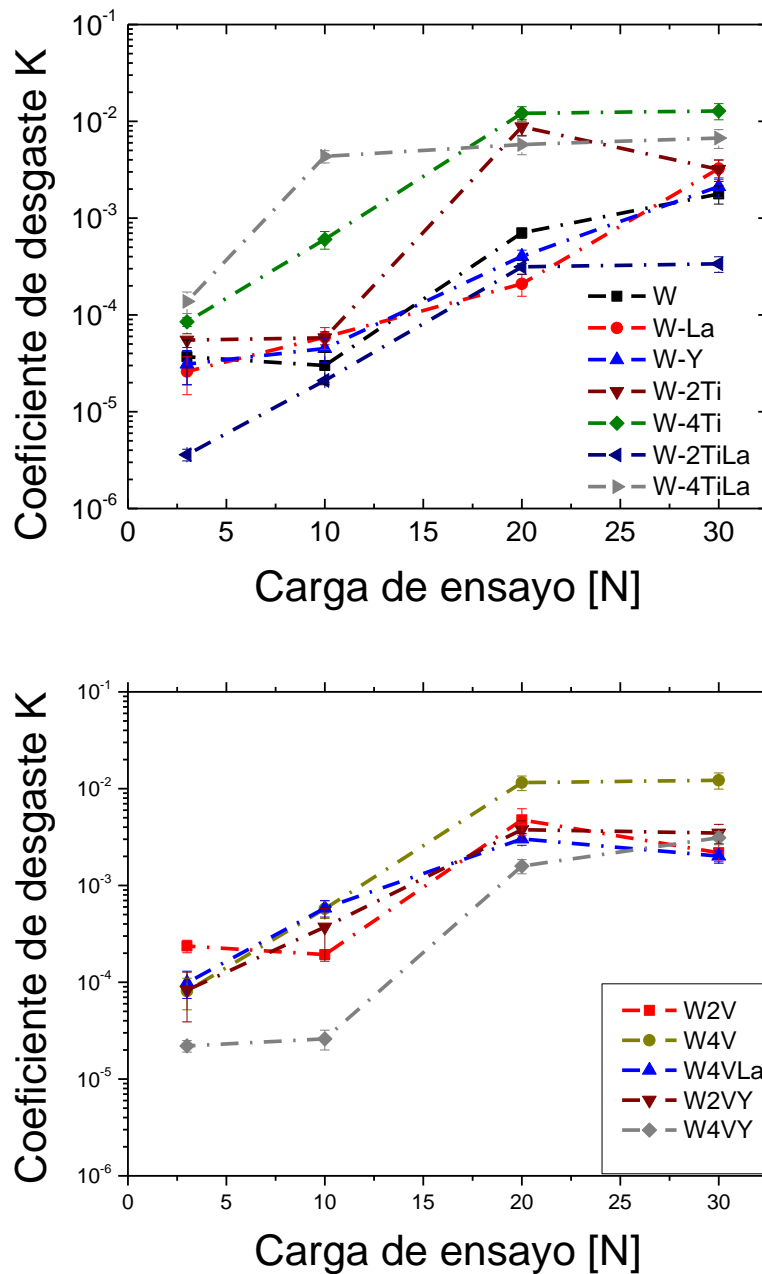


Fig. 5.3 Coeficiente de desgaste en función de la carga aplicada, para los distintos materiales.

La superficie desgastada en los ensayos con carga aplicada de 3 N era relativamente lisa, generándose partículas de desgaste muy finas, de tamaños comprendidos entre 0.01 a 1 μm , formadas predominantemente por óxidos. En la Fig. 5.4 se muestra una imagen representativa de la superficie de desgaste de la aleación W-2TiLa y de la correspondiente punta de alúmina.

La transición del desgaste leve-severo es debida a un cambio en la naturaleza del contacto deslizando. En el régimen de desgaste leve, el área de contacto metálico entre las dos superficies es

menor que en el de severo, realizándose sobre los óxidos de la capa superficial, y sólo en ocasiones se produce un contacto metálico directo. En el régimen de desgaste severo hay una extensa zona de contacto metálico entre las dos superficies [1,17]. Este efecto se aprecia al observar y analizar mediante EDAX la superficie de los materiales ensayados a 3 y 30 N de carga. La Fig. 5.5 y Tabla 5.2 muestran los resultados de estas observaciones en la aleación W-4V. Para desgaste leve, en general, la superficie de desgaste es más lisa y con una mayor proporción de óxidos que en el caso de desgaste severo, según revela las imágenes de SEM y los análisis EDAX.

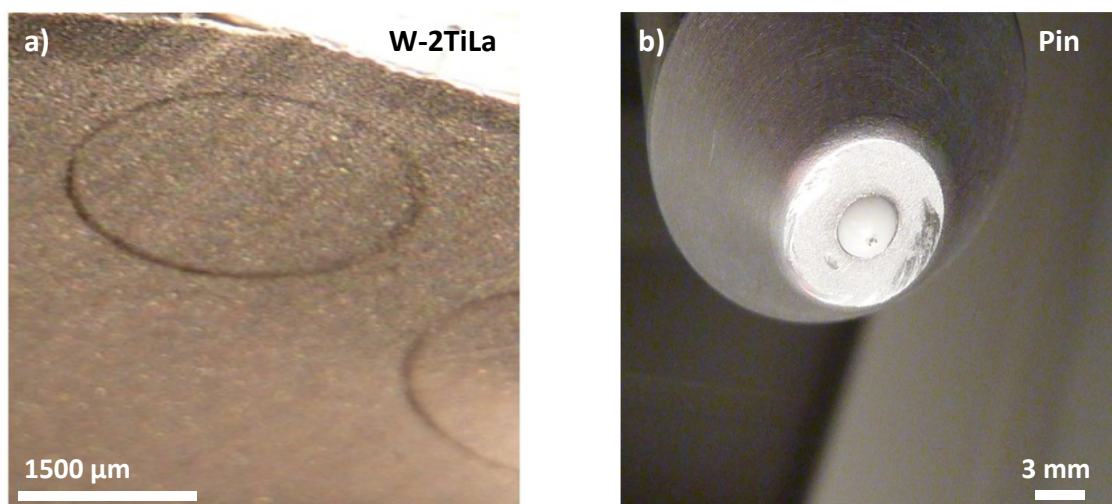


Fig. 5.4 Imagen de la superficie de la aleación W-2TiLa (a), y del Pin (b), tras un ensayo "Pin on Disk" a una carga de 3 N.

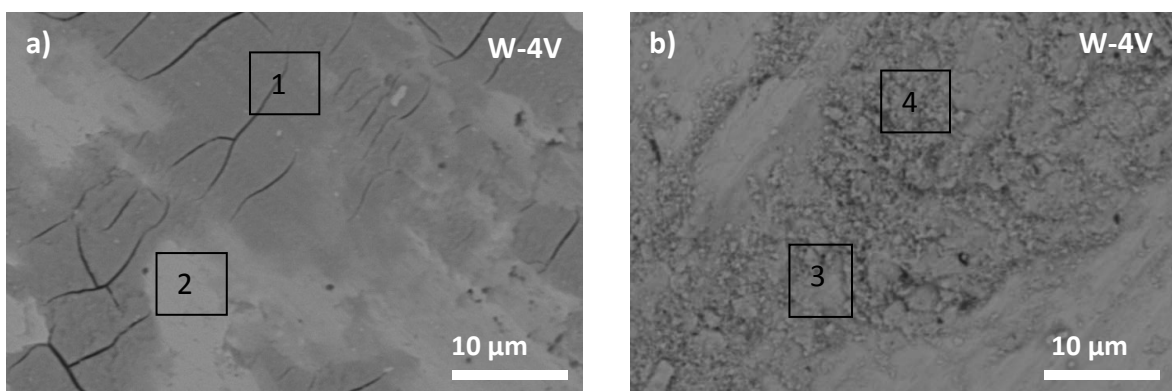


Fig. 5.5 Superficie de desgaste de la aleación W-4V tras un ensayo con una carga aplicada de a) 3N y b) 30N.

La estructura de la capa de óxido de la superficie de los materiales y el proceso de formación de la capa, juega un papel crucial en el desgaste leve. Para el W, el espesor de la capa total de óxido es de algunas micras, variando según la cantidad y la naturaleza de los elementos aleantes [18, 19]. En el proceso de desgaste severo las partículas de óxido que se extraen durante el desgaste y la

abrasión pueden dar lugar desgaste por abrasión a tres cuerpos, acelerando la erosión y aumentando la extracción de nuevas partículas. Este efecto se puede agravar en el caso de que haya una extracción de partículas duras procedente de la matriz de los materiales ODS [1, 20].

Elemento	Zona 1 (at. %)	Zona 2 (at. %)	Zona 3 (at. %)	Zona 4 (at. %)
Oxígeno	7.56	8.03	4.74	0.35
Vanadio	4.35	2.79	10.29	5.92
Wolframio	88.08	89.17	84.97	93.73

Tabla 5.2 Composición en las zonas de las superficies de desgaste de la aleación W-4V marcadas en la Fig. 5.5.

No hay un único mecanismo de desgaste que trabaje para todo el rango de condiciones. En general, hay varios mecanismos que pueden actuar al mismo tiempo dominando unos sobre otros según las condiciones del sistema tribológico. Los factores principales que determinan la importancia del mecanismo subyacente son las tensiones mecánicas, temperatura y fenómenos de oxidación. La complejidad del desgaste por deslizamiento surge del hecho de que los tres factores que controlan el proceso están interrelacionados y pueden depender de la carga y de la velocidad de deslizamiento.

Material	$k \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/N.m)}$	μ	$K \times 10^{-6}$	$Q \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/m)}$
W	24 (9.7)	0.51 (0.02)	37 (10)	70 (29.3)
W-La	10 (1.6)	0.55 (0.01)	26 (5)	30 (6.2)
W-Y	16 (3.1)	0.41 (0.01)	59 (12)	50 (9.3)
W-4VLa	14 (2.5)	0.57 (0.02)	100 (15)	40 (7.3)
W-4V	9 (3.0)	0.46 (0.02)	75 (17)	30 (8.8)
W-2Ti	6 (2.0)	0.35 (0.02)	50 (10)	20 (5.9)
W-4TiLa	4 (0.5)	0.42 (0.02)	33 (4)	12 (1.4)
W-4Ti	13 (2.7)	0.54 (0.02)	80 (20)	39 (7.1)
W-2V	9 (3.0)	0.51 (0.02)	85 (19)	28 (8.9)
W-2VY	8 (3.1)	0.64 (0.01)	90 (35)	20 (9.2)
W-4VY	2 (0.5)	0.43 (0.03)	26 (3)	6 (1.5)
W-2TiLa	0.27 (0.1)	0.34 (0.02)	4 (1)	0.8 (0.3)

Tabla 5.3 Resultados del desgaste tras un ensayo “pin on disk” a 3 N de carga. Las aleaciones están ordenadas en orden creciente de microdureza.

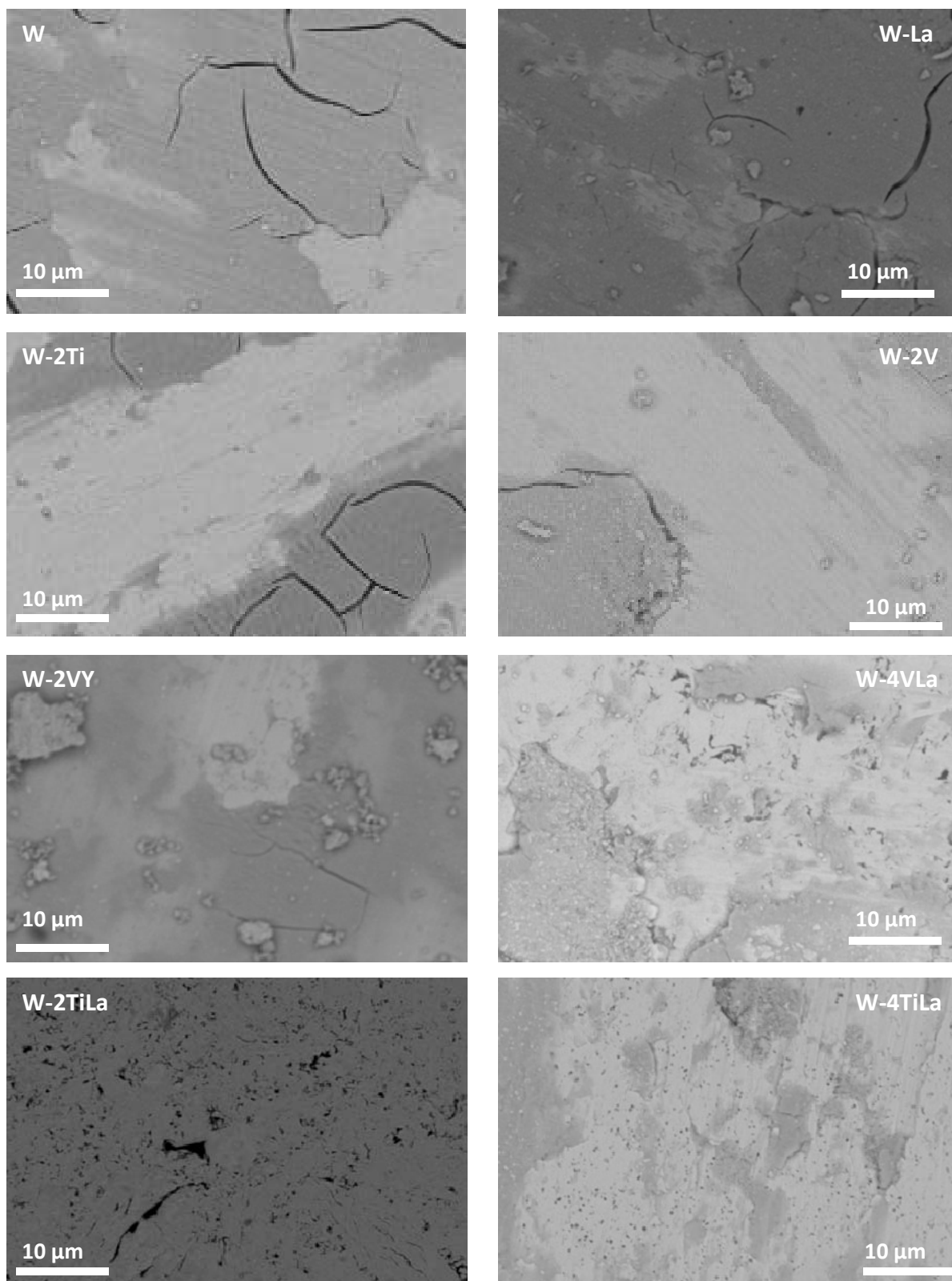


Fig. 5.6 Imágenes BSE del W y las aleaciones de W tras el ensayo de desgaste a una carga de 3N.

La carga normal controla el flujo plástico y el contacto entre las rugosidades de las dos superficies. Si la carga es lo suficientemente baja, como es el caso de 3 N, y la superficie está muy bien conformada, el desgaste puede avanzar muy despacio y estar controlado fundamentalmente por un proceso elástico (desgaste de alto número de ciclos). Esto explica el que para esta carga no se observen diferencias importantes entre los resultados del desgaste de todos los materiales ensayados (Tabla 5.3). No obstante, las aleaciones con menor microdureza y mayor porosidad son las que presentan un mayor desgaste.

En las imágenes de SEM mostradas en la Fig. 5.6 se observa que las superficies de las muestras desgastadas con 3 N de carga presentan una capa superficial oxidada o con gran cantidad de óxidos. Esto produce una gran dureza superficial y causa la fragilización de la superficie, dando lugar a la aparición de grietas en forma de arco, perpendiculares a la dirección de deslizamiento del pin, y a un desgaste leve.

No se aprecia una variación significativa en los valores del volumen desgastado de las distintas aleaciones que sugiera un efecto importante del elemento aleante presente en los distintos materiales sobre el comportamiento al desgaste. Únicamente para el caso del W-2TiLa se obtiene un coeficiente de desgaste K un orden de magnitud menor que el mostrado por las restantes aleaciones, así como un volumen erosionado inferior en dos órdenes de magnitud (ver Tabla 5.3 y Fig. 5.2).

Por último, en los ensayos con 3 N se observa que los materiales de base W que presentan un menor coeficiente de fricción son las aleaciones que contienen Ti o Ti+La₂O₃.

5.3.2 Ensayo de 10 N

El aumento de la carga produce un cambio en los mecanismos responsables que controlan el desgaste, pasando a dominar mecanismos dependientes de la plasticidad y de procesos oxidativos. En igualdad de condiciones, la cinética de la oxidación en condiciones de deslizamiento es mucho más rápida que la observada en sistemas estáticos de oxidación, especialmente a bajas temperaturas, debido a un aumento de la velocidad de difusión de los iones a través de la capa de óxido como consecuencia de un mayor número de defectos (por ejemplo, los huecos, dislocaciones y vacantes). Las pruebas realizadas indican que se acumula un espesor de varios micrómetros de óxido en la superficie del metal antes de que se desprendan las partículas de desecho o debris [1]. En caso de transferencia y retransferencia de las partículas de óxido y de desgaste por abrasión causada por partículas de óxido duro puede aumentar la velocidad de desgaste y dar lugar a superficies de desgaste con una microestructura más compleja (Fig. 5.5-(b)).

Los resultados del W y sus aleaciones para a una carga de 10 N se presentan en la Tabla 5.4. La Fig. 5.7 muestra la superficie de las muestras tras el ensayo, que presenta una morfología similar a la observada en muestras ensayadas con 3 N, aunque se aprecia la aparición de una textura superficial. Se observa la formación de fracturas perpendiculares a la dirección de deslizamiento de la punta. No obstante las nuevas partículas de óxidos complejos de W-O que se forman parecen ser capaces de limitar el crecimiento de dichas grietas, haciendo que el desgaste sea leve.

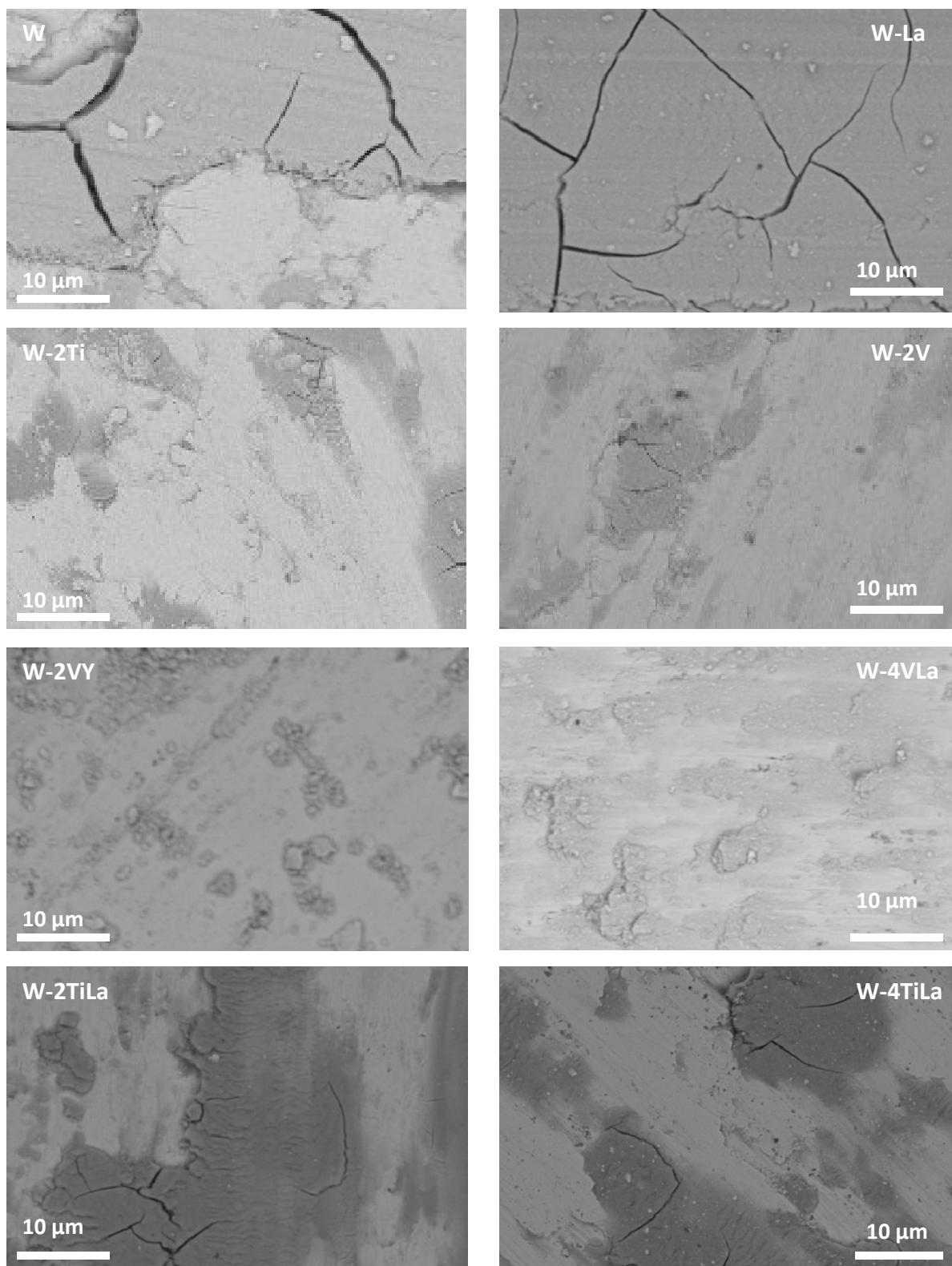


Fig. 5.7 Imágenes BSE del W y de las aleaciones de W tras el ensayo de desgaste una carga de 10N.

En este régimen, el W-2V es el material que presenta un mayor desgaste, siendo el de menor dureza, mientras que las dos aleaciones más duras, W-4VY y W-2TiLa, son las que presentan menor desgaste. El resto de las aleaciones muestran una correlación clara entre la velocidad de desgaste y su microdureza o porosidad.

Para esta carga, la aleación W-2TiLa presenta ahora un volumen erosionado que es sólo un orden de magnitud inferior al medido en los restantes materiales. También, se observa que los coeficientes de fricción de las aleaciones ODS, en particular W-La y las de las que contienen Ti+La₂O₃, son significativamente superiores a los materiales no reforzados, esto es valores de 0.60 - 0.68 frente a 0.40 – 0.59.

Material	$k \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/N.m)}$	μ	$K \times 10^{-6}$	$Q \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/m)}$
W	19 (6)	0.51 (0.02)	30 (8)	191 (58)
W-La	37 (3)	0.68 (0.02)	97 (7)	370 (31)
W-Y	16 (4)	0.58 (0.02)	45 (13)	160 (38)
W-4VL	79 (10)	0.56 (0.02)	584 (110)	787 (128)
W-4V	71 (13)	0.48 (0.02)	575 (119)	708 (13)
W-2Ti	8 (3)	0.41 (0.02)	68 (26)	75 (26)
W4TiLa	47 (5)	0.62 (0.02)	395 (29)	47 (51)
W-4Ti	34 (13)	0.53 (0.02)	603 (125)	335 (27)
W-2V	105 (22)	0.51 (0.02)	934 (210)	1047 (218)
W-2VY	30 (16)	0.59 (0.02)	372 (110)	303 (161)
W-4VY	2 (1)	0.44 (0.02)	26 (10)	21 (5)
W-2TiLa	2 (1)	0.62 (0.01)	21 (7)	16 (5)

Tabla 5.4 Resultados del desgaste tras un ensayo “pin on disk” a 10 N. Las aleaciones están ordenadas en orden creciente de la microdureza.

5.3.3 Ensayo de 20N

Las imágenes de la Fig. 5.8 evidencian el alto grado de deformación plástica inducido por el desgaste severo en los materiales ensayados. Cambios relativamente pequeños en la presión de contacto pueden causar la transición entre desgaste leve y severo. En el régimen de desgaste severo se acumulan grandes deformaciones de cizalladura y la deformación plástica suele controlar el desgaste. Varios mecanismos dominados por el flujo plástico han sido propuestos para describir el desgaste severo. Entre los más importantes se encuentran: 1) el propuesto originalmente por Archard implica la adhesión de asperezas y cizalladura, 2) el de nucleación y crecimiento de grietas bajo la superficie para explicar la generación de partículas laminares de desgaste (desgaste por delaminación), y 3) modelos que consideran la generación y propagación de grietas por fatiga [21].

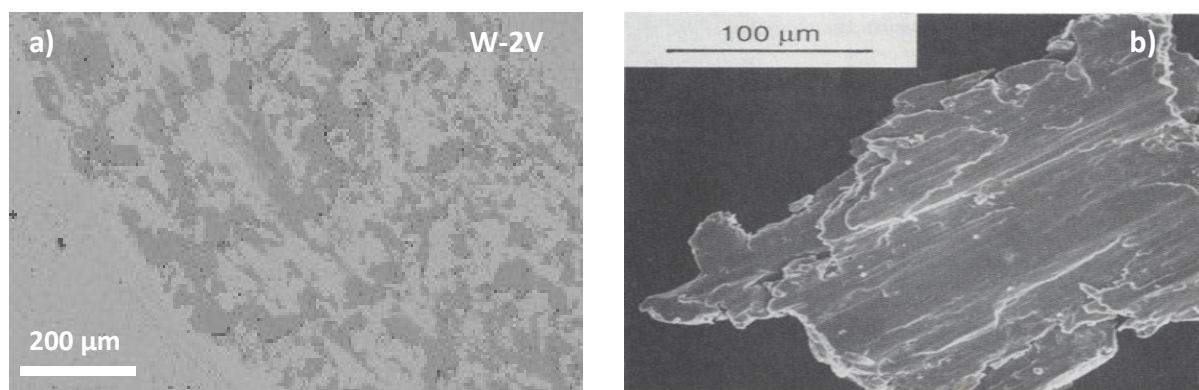


Fig. 5.8 a) Superficie de desgaste de W-2V tras el desgaste severo bajo una carga de 30N, b) morfología de una partícula de residuo del desgaste severo [1].

Material	$k \times 10^{-6} \text{ (mm}^3/\text{N.m)}$	μ	$K \times 10^{-6}$	$Q \times 10^{-6} \text{ (mm}^3/\text{m)}$
W	440 (25)	0.59 (0.02)	703 (83)	8793 (487)
W-La	130 (12)	0.40 (0.01)	209 (53)	2612 (206)
W-Y	85 (15)	0.59 (0.02)	372 (42)	1695 (291)
W-4VLa	408 (30)	0.48 (0.02)	3019 (422)	8160 (592)
W-4V	1423 (212)	0.83 (0.02)	11530 (1981)	28470 (4191)
W-2Ti	1057 (170)	0.77 (0.02)	8773 (1610)	21142 (3371)
W-4TiLa	173 (29)	0.61 (0.04)	5755 (1245)	3460 (561)
W-4Ti	1550 (342)	0.83 (0.02)	12695 (2065)	31000 (6840)
W-2V	534 (151)	0.80 (0.02)	4757 (1446)	10687 (3008)
W-2VY	304 (70)	0.60 (0.02)	3763 (909)	60717 (1319)
W-4VY	121 (24)	0.58 (0.03)	1585 (265)	2421 (518)
W-2TiLa	24 (4)	0.46 (0.04)	314 (50)	473 (792)

Tabla 5.5 Resultados del desgaste del W y las aleaciones de W tras un ensayo pin on disk con 20 N de carga aplicada. Ordenadas de menor a mayor microdureza para observar mejor el efecto del aleado.

Para ensayos a 20 N se observa un fuerte aumento del volumen erosionado y el coeficiente de desgaste, lo cual se refleja en un cambio en la tendencia de la ley de Archard, como se muestra en los resultados recogidos en la Tabla 5.5. Las medidas del coeficiente de desgaste indican que se produce la transición de desgaste leve a severo entre 10 y 20 N de carga aplicada.

A medida que la carga normal se incrementa, y se sobrepasa la carga de transición, se tienen valores de coeficientes de fricción mayores, lo cual es consecuente con los resultados obtenidos en otros materiales [22].

A altas cargas y para la velocidad relativa de deslizamiento a la que se han realizado estos ensayos, el mecanismo de “plasticidad dominante” es el mecanismo que prevalece. En el desgaste severo, las partículas resultantes son mucho más grandes y están formadas por restos metálicos, de varias micras de tamaño. Además, la superficie de desgaste es rugosa y deja un surco más profundo como se muestra en la Fig. 5.9. La diferencia principal con el desgaste leve radica en la naturaleza de los residuos, y en las tasas de desgaste que pueden variar en un factor de 100 o incluso 1000.

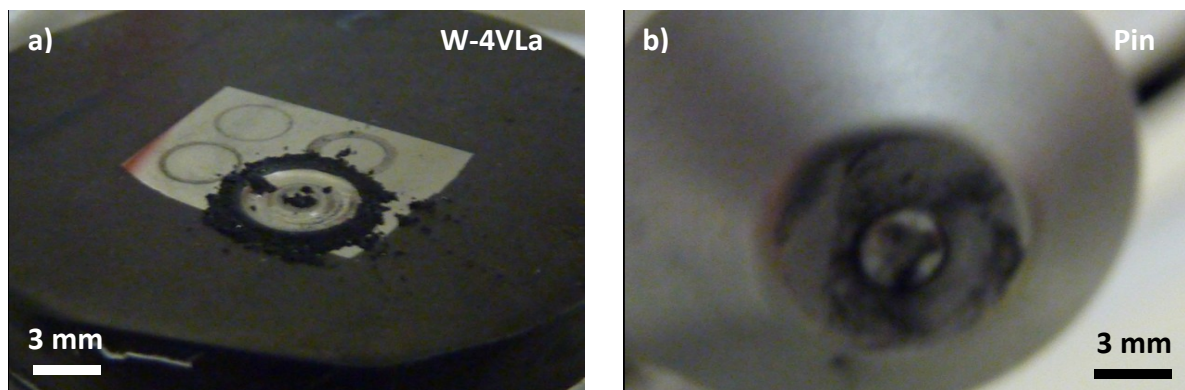


Fig. 5.9 Imagen de la superficie de una muestra de W-4VLa y de la punta después de un ensayo de desgaste con una carga de 30N.

Los ensayos muestran que el desgaste severo es un proceso que se produce en dos etapas. En una primera etapa, el metal es transferido desde el material más blando al más duro en forma de pequeñas partículas individuales desprendidas por fractura, justo por debajo de la superficie del óxido que presenta una gran deformación de cizalladura. A continuación, el material transferido se retira del material más duro en forma de fragmentos de material compuesto que contienen un mayor número de partículas que las transferidas inicialmente. Estos fragmentos tienden a ser relativamente planos, y una vez que se han adherido a la superficie blanda, el material compuesto experimenta un endurecimiento y se hace más abrasivo y duro que el material de la superficie inicial. La segunda etapa del régimen severo comprende el desprendimiento de trozos de material compuesto (generación de *debris*), debido a que ha ido debilitándose su adherencia a la superficie por los ciclos repetidos de carga. La Fig. 5.9-(b) muestra un ejemplo de trozo de este *debris* (Fig. 5.8-(b)).

La Fig. 5.10 muestra las imágenes SEM de la superficie de las aleaciones ensayadas con 20 N de carga. En ellas se observa el efecto de la deformación plástica generada en los surcos de desgaste por el *debris* desprendido de la superficie, con forma irregular, o por fragmentos de las irregularidades superficiales desprendidos en los procesos de adhesión. Además, se aprecia la propagación de las grietas inducidas por cizalladura en las partículas de *debris*. Como resultado, el volumen erosionado y el coeficiente de desgaste se incrementan drásticamente según ponen de manifiesto los resultados mostrados en la Tabla 5.5.

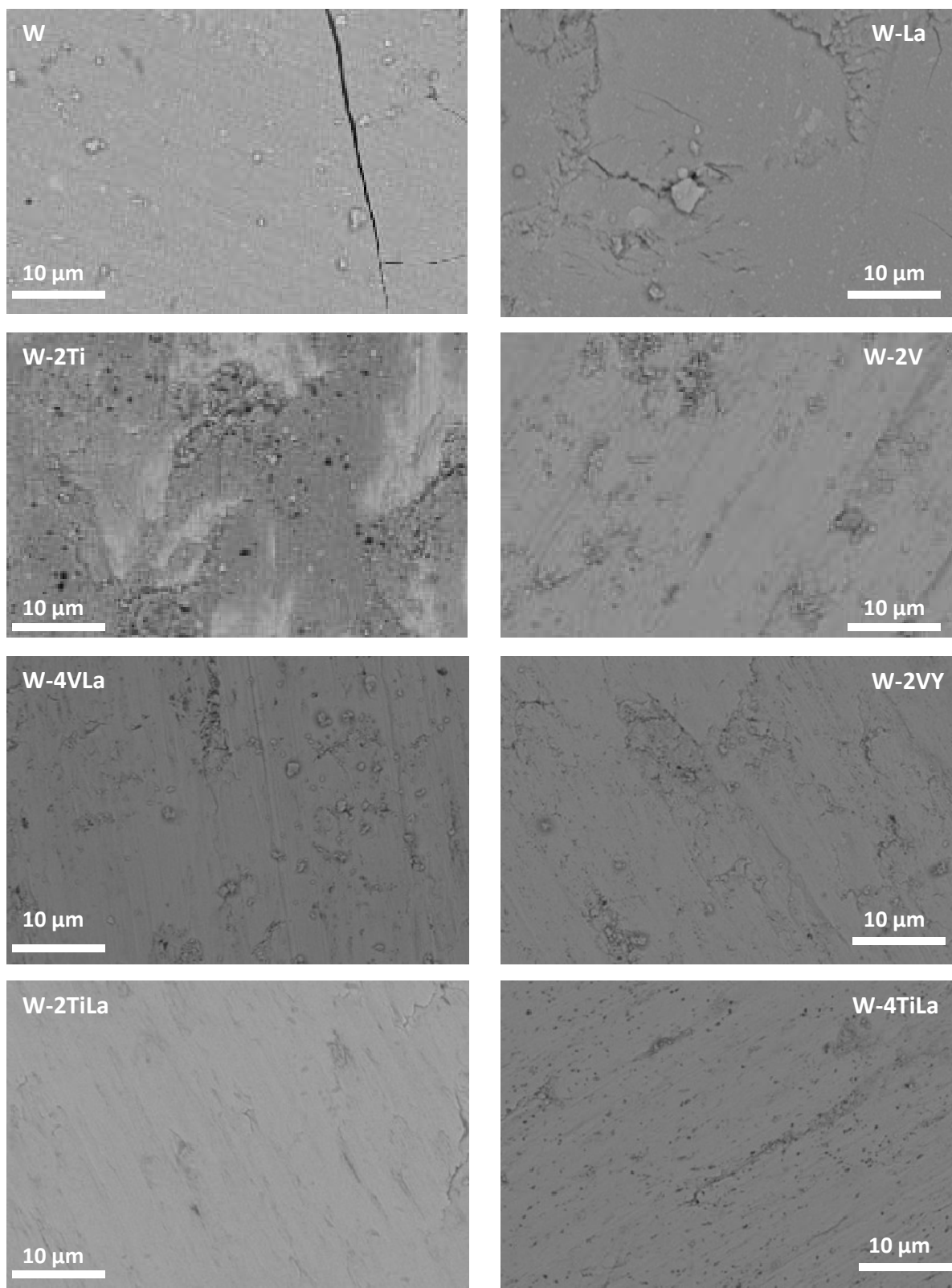


Fig. 5.10 Imágenes BSE de la superficie del W y de las aleaciones de W desgastadas a una carga de 20 N.

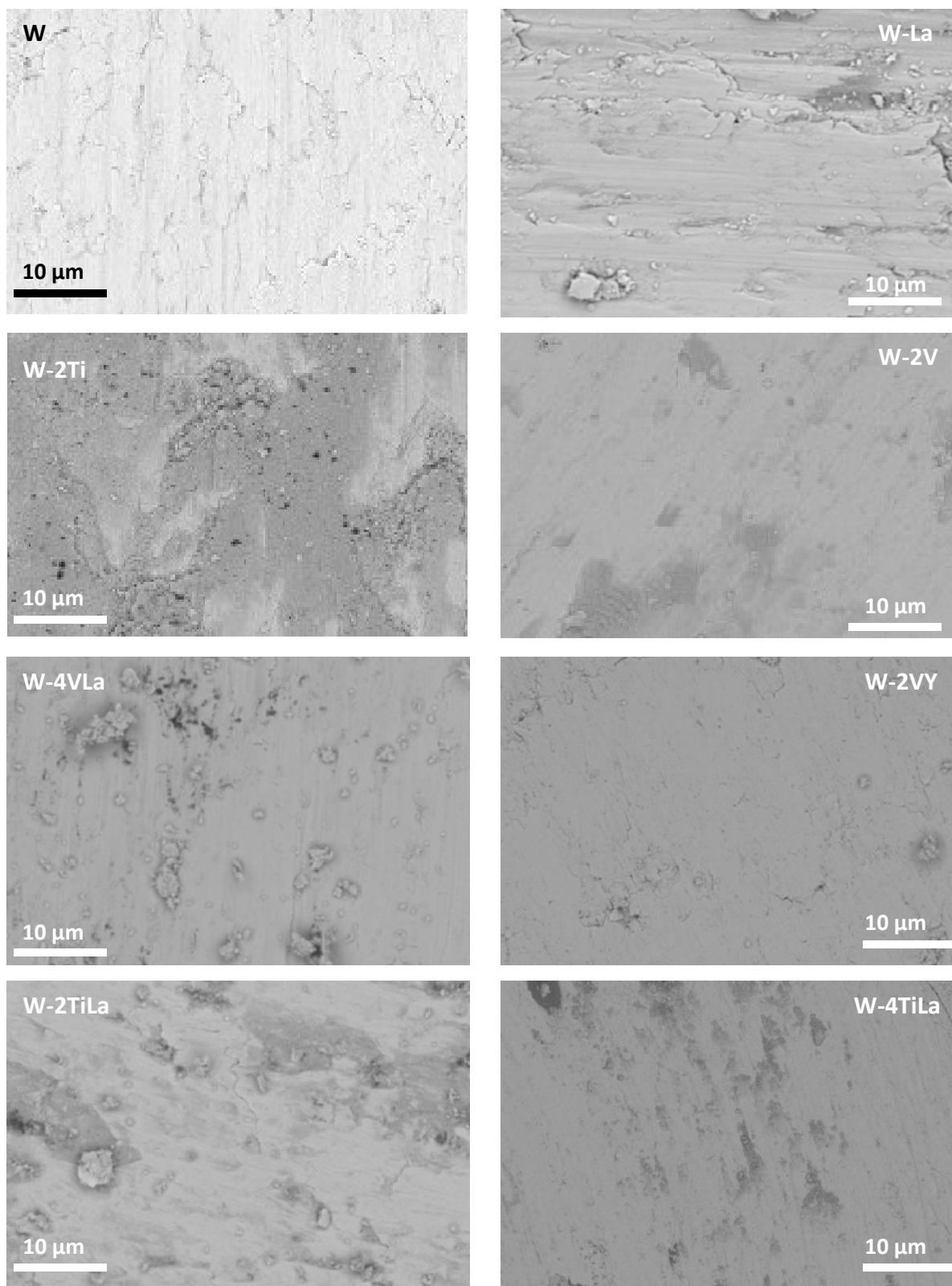


Fig. 5.11 Imágenes SEM de las superficies del W y las aleaciones de W desgastadas a una carga de 30 N.

El W y las aleaciones de W con ODS, han demostrado tener un buen comportamiento al desgaste en estas condiciones. Por contra, las aleaciones W-Ti y W-V sin dispersión de partículas son las que presentan los peores resultados a desgaste, mejorando su comportamiento con la adición de La_2O_3 e Y_2O_3 . Así, la aleación W-2TiLa es el material que presenta mejor comportamiento al desgaste, lo cual corresponde también con su mayor microdureza.

En cuanto al coeficiente de fricción, a medida que la carga normal se incrementa, y se sobrepasa la carga de transición, se tienen valores de μ más altos [22].

5.3.4 Ensayo de 30 N

Los resultados del W y sus aleaciones ensayados a una carga de 30 N se recogen en la Tabla 5.6. El mecanismo de desgaste que domina en este caso es la deformación plástica como lo revelan las imágenes mostradas en la Fig. 5.11. Se ha podido analizar mediante EDS la composición de las partículas desprendidas durante el desgaste. Se ha encontrado que estaban formadas por W, y Ti o V en una proporción similar a la de la aleación correspondiente. No se han detectado elementos procedentes de la punta.

Material	$k \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/N.m)}$	μ	$K \times 10^{-6}$	$Q \times 10^{-6} \text{ (mm}^3\text{/m)}$
W	1111 (171)	0.69 (0.07)	1778 (380)	33328 (5028)
W-La	2030 (158)	0.45 (0.03)	5298 (421)	61012 (4008)
W-Y	856 (92)	0.62 (0.03)	3342 (341)	25652 (2761)
W-4VLa	272 (18)	0.47 (0.02)	2013 (154)	8160 (502)
W-4V	1508 (255)	0.79 (0.02)	12220 (2029)	45261 (7511)
W-2Ti	384 (87)	0.67 (0.07)	3187 (691)	11518 (2578)
W-4TiLa	162 (27)	0.60 (0.03)	1326 (223)	4857 (803)
W-4Ti	1231 (252)	0.77 (0.04)	15751 (1912)	36960 (7560)
W-2V	245 (50)	0.76 (0.05)	2180 (488)	7351 (1478)
W-2VY	281 (58)	0.55 (0.03)	3480 (795)	8421 (1719)
W-4VY	238 (20)	0.64 (0.03)	3113 (476)	7134 (1351)
W2TiLa	25 (5)	0.50 (0.04)	337 (61)	761 (131)

Tabla 5.6 Resultados del desgaste para el W y las aleaciones de W tras un ensayo pin on disk con 30 N de carga aplicada.

El W-2TiLa es el material que tiene mejor comportamiento al desgaste para la carga más alta ensayada, lo cual corresponde con una mayor microdureza. En general, para una carga de 30 N el desgaste disminuye al aumentar la microdureza, salvo en el caso de las aleaciones W-4Ti y W-4V. Se observa que el Ti produce aleaciones con mejores características de desgaste que el V, pero las aleaciones no ODS con el 4% de aleación tienen una peor resistencia al desgaste.

5.4 Dependencia de la tasa de desgaste con la carga de ensayo. Validez de la ecuación de Archard

La proporcionalidad que establece la ecuación:

$$\log Q = A + m \cdot F \quad (5.10)$$

entre el logaritmo de la tasa de desgaste Q y la carga de ensayo, manteniendo el resto de condiciones fijas, no se suele cumplir para cualquier rango cargas. Sin embargo, para distintos sistemas tribológicos, Q varía linealmente con la carga para rangos limitados de carga. Para metales, en general se observa una carga crítica por encima de la cual hay un cambio en los resultados del desgaste. Esto se debe a una transición de desgaste leve a severo, y a que las deformaciones plásticas no dominen en un rango de cargas de ensayo [12].

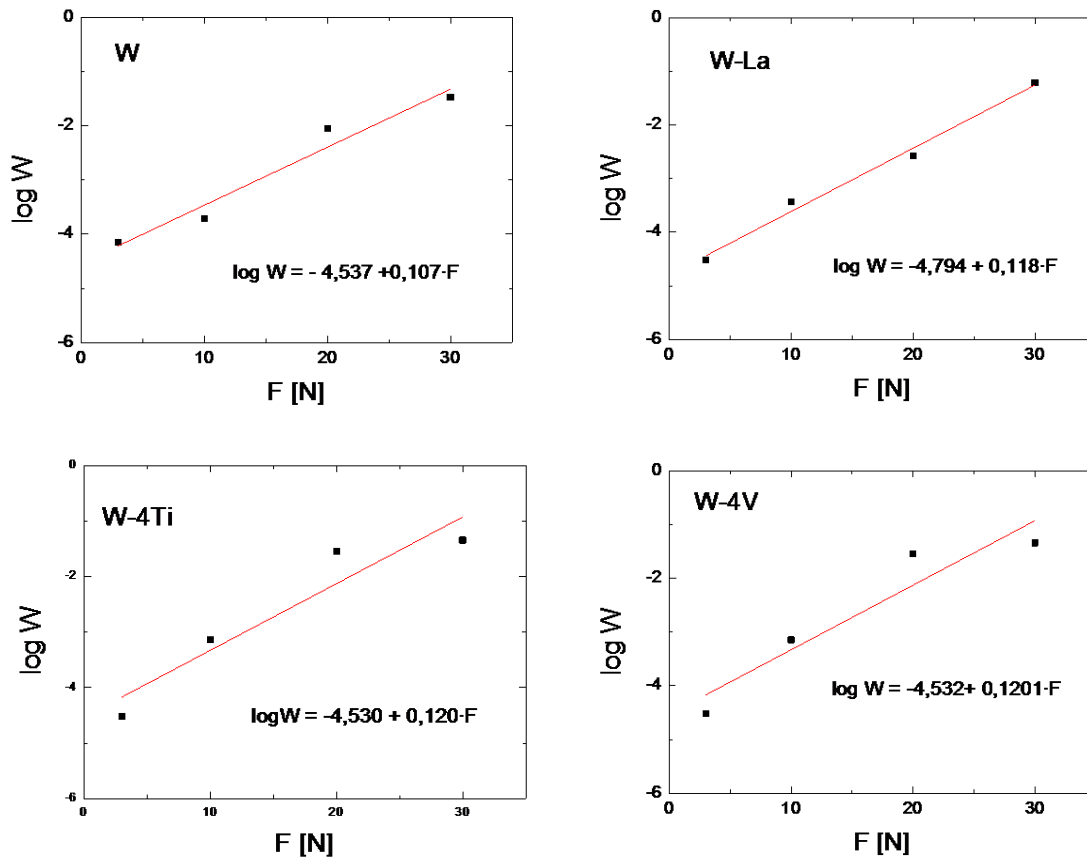


Fig. 5.12 Ajuste lineal de la tasa de desgaste con respecto a la carga de ensayo para las muestras de W, W-La, W-4Ti, W-4V.

Para los resultados obtenidos se ha observado (Fig. 5.12 y Fig. 5.13) que es posible realizar un ajuste semilogarítmico en las curvas de Q frente a la carga de ensayo F . En los ajustes, se obtiene un valor de ordenada en el origen negativo muy cercano a 10^{-4} . Esto es debido a un cambio en el tipo de desgaste para cargas entre la carga de 10 y 20 N, pasando de un desgaste leve dominado por un mecanismos de oxidación, a un desgaste severo dominado por deformación plástica, con un consiguiente aumento del coeficiente de desgaste en 2 o 3 órdenes de magnitud.

No obstante, puede decirse que para los materiales estudiados, la teoría del desgaste de Archard se cumple en el caso de que el mecanismo de eliminación de material mediante deformación plástica sea el dominante; en nuestro caso esto sucedería a partir de 20 N. Estos resultados se podrían generalizar si el mecanismo de eliminación de material por oxidación dominara en las cargas de 3 y 10 N. No obstante se necesitarían datos a otras cargas intermedias para estudiar dicho comportamiento y verificar que la ley de Archard [12] se cumple para cargas pequeñas, como parecen indicar los resultados.

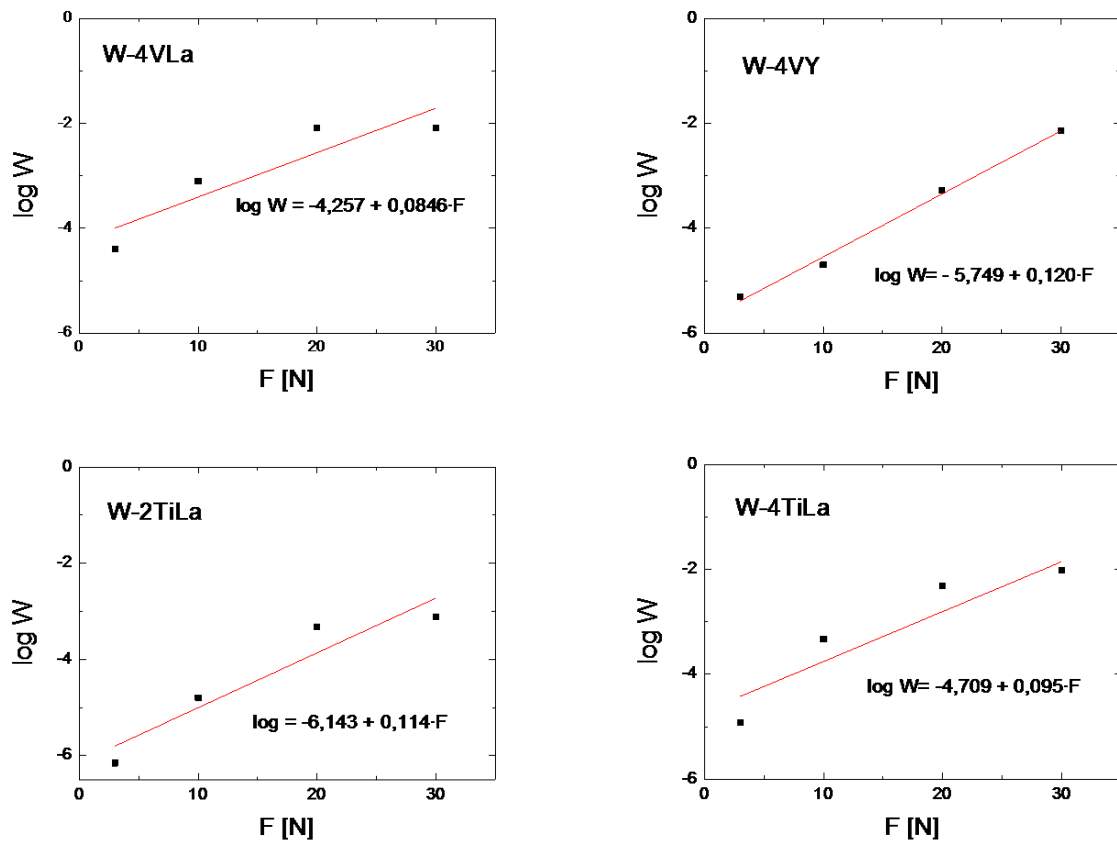


Fig. 5.13 Ajuste lineal de la tasa de desgaste con respecto a la carga de ensayo para las muestras ensayadas de W-4VY, W-4VL a, W-2TiLa, W-4TiLa.

5.5 Conclusiones

Las principales conclusiones son:

- El análisis de la superficie de desgaste y de los coeficientes de desgaste demuestra que a cargas bajas las aleaciones W ODS presentan un desgaste leve y dominado por los mecanismos de oxidación.
- En el caso de las aleaciones de W-V ensayadas a bajas cargas, se aprecian fracturas incipientes principalmente en las zonas ricas en V. En las aleaciones de W-Ti y en W con ODS estas grietas eran mucho menos frecuentes. Esto se atribuye a la mayor facilidad de oxidación del V.
- Las aleaciones de W-Ti ODS exhiben más resistencia al desgaste, en particular la de mayor resistencia es W-2TiLa.
- El coeficiente de desgaste de los materiales presenta, en general, un aumento exponencial cuando se produce el cambio del desgaste leve al severo. Esto se debe al cambio de mecanismo de desgaste dominante al pasar de 10 a 20 N, produciéndose deformaciones plásticas que controlan el proceso de desgaste.
- En la mayoría de los ensayos, el coeficiente de fricción se sitúa entre 0,45 y 0,68. Los resultados sugieren una débil dependencia lineal con la carga aplicada.
- Los análisis de las partículas de desgaste han revelado que estaban compuestas por W y Ti o V, en una proporción similar a la de la aleación, no observándose la presencia de elementos procedentes de la punta.

5.6 Bibliografía

- [1] I. M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, British Library, (1992).
- [2] P. J. Blau, *Lubrication and wear technology*, ASM Handbook, 18 (1995).
- [3] Microtest S.A, *Equipo para ensayos de fricción, tipo PIN-ON-DISK*, (2009).
- [4] T. A. Prucher. R.J. Henry, *Wear characteristics of Powder Metallurgy Alloy Steels* , 6 (1992) 229-236.
- [5] T. S. Eyre, *Wear Characteristics of Metals*, Tribology. International, (1976) 203-212.
- [6] T. S. Eyre, *Wear mechanisms*, Powder Metallurgy 24(2) (1981) 57-63.
- [7] J. F. Archard, *Contact and Rubbing of Flat Surface*, vol. 24 (8) (1953) 981-988.

- [8] Th. Reye, *Zur Theorie der Zapfenreibung*, J. Der Civilingenieur 4 (1860) 235–255.
- [9] L. J. Yang, *Wear coefficient of tungsten carbide against hot work tool steel disc with two different pin settings*. Wear, 257(5) (2004), 481-495.
- [10] V. Bonache, M.D. Salvador L. Espinosa, *Friction and wear behaviour of WC–Co–Cr₃C₂–VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures*, Wear, 272 (2011) 62-68.
- [11] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, *Contact of Nominally Flat Surfaces*, Proc. R. Soc. Lond. A (6) 295 (1966) 300-319.
- [12] T. D Bowden F P, *The friction and lubrication of Solids Part II*, Clarendon Press, (1964).
- [13] J. Abenojar W.M. Lima, R Marcé, J. A. Bas , J. M. Torralba. F. Velasco, *Reinforcing 316L stainless steel with intermetallic and carbide particles*, Key international materials, 346 (2001) 181-191.
- [14] E. da Costa, W.C. Zapata, F. Velasco, J.M. Ruiz-Prieto, J.M. Torralba, *Wear behaviour of aluminum reinforced with nickel aluminide MMC's*, J. of Mat. Proc. Tech, 92-93 (1999) 66-70.
- [15] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, Second Edition (1995).
- [16] W. Hirst, J. K: Lancaster Appl. Phys, *Surface film and metallic wear*, (1956) 1057-1065.
- [17] F. P. Bowden and T. H. C. Childs, *Proc. Roy. Soc. Lond. A312*, (1969) 451-466.
- [18] S. C. Cifuentes, M.A. Monge, P. Pérez, *On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600-800 °C*, 57 (2012) 114–121.
- [19] V. Melnik, A. Romanyuk, *Oxidation of tungsten surface with reactive oxygen plasma*, 232, (2005) 358–361.
- [20] J. K. Lancaster, *The stages in a process of severe metallic wear*, Proceeding of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 273, (1963) 466–483.
- [21] M. F. Ashby and J. H: Brunton S. C. Lim, *Wear-mode map for the unlubricated sliding of steel on steel in the pin-on-disc configuration*, Acta Materallia, 35 (1987) 1343-1348.
- [22] J. R. Whitehead, *Surface Deformation and Friction of Metals at Light Loads*, Proc. Roy. Soc. A201: (1950) 109–124 .

General Conclusions

In this study, ultrafine-grained and high density non-ODS (Oxide Dispersion Strengthen) and ODS (with La_2O_3 or Y_2O_3) W, W-Ti and W-V materials have been successfully produced by a powder metallurgy route consisting of four steps: 1) blending of the starting powders; (2) mechanical alloying of the powders in a high-energy planetary ball mill; (3) encapsulation and degassing for 24 h at 673 K and (4) sintering by hot isostatic pressing (HIP) for 2h at 1573 K under a 195 MPa pressure.

The presence of a dispersion of nanoparticles in the matrix of the new W-ODS has been established. The analysis of the TEM micrographs has confirmed the results of the SANS (Small Angle Neutron Scattering) experiments: *i)* there is a fine distribution oxide nanoparticles in the matrix of the materials, *ii)* the particles have almost spherical shape and *iii)* the average particle size is of the order of 20 nm.

The crystalline structure of La_2O_3 and Y_2O_3 nanoparticles distributed in the W grains has been analyzed by Fast Fourier Transform from HRTEM images. The Y_2O_3 nanoparticles have a monoclinic crystallographic structure and La_2O_3 nanoparticles a hexagonal crystallographic structure. The distribution of the La_2O_3 and Y_2O_3 nanoparticles was studied by SANS. In W-1 La_2O_3 material, the La_2O_3 nanoparticles are distributed according to a bi-modal distribution. In W-1 Y_2O_3 material, the scattering centers present a three-modal distribution.

As a reference, pure W produced following an identical fabrication route has been study by SANS. In this case the scattering centers are pores and they present a mono-modal distribution and the matrix/pore interfaces has a fractal surface. From these results it has been shown that the contribution of the pores is important for sizes in the range 60–310 nm in W-1 La_2O_3 and W-1 Y_2O_3 .

The addition of La_2O_3 or Y_2O_3 nanoparticles do not inhibit the formation of pores in W based materials, but it reduces the grain growth during the sintering process, producing an ultrafine grain microstructure. The presence of the reinforcing oxides provides a high density of obstacles for the propagation of mobile dislocation and reduces the mobility of grain boundaries. As a result, the W-ODS materials exhibit an enhanced mechanical strength, microhardness, bending strength, yield strength and wear resistance.

TEM observations have shown that a fraction of the added La_2O_3 or Y_2O_3 particles decomposed in the mechanical milling and sintering processes giving place to the growth of new complex W-La-O and W-Y-O oxides. These new oxides are mainly located at the grain boundaries.

The most important feature in the microstructure of W-Ti alloys is the presence of large dispersed pools of Ti with a size of a few micrometers. These Ti pools are W depleted and O enriched. The solid solution of the W-Ti alloys obtained during the milling process is not at thermodynamic equilibrium, probably due to the energy stored in the distorted material lattice after milling at room temperature. The HIP sintering process of the powder at high temperatures induces the Ti segregation and formation of Ti pools. Addition of 2 or 4 wt % of Ti to W resulted in a fully dense material after sintering by HIP, independently of the ODS presence. The presence of

Ti enhances the densification in favoring the welding of powder particles and reducing the porosity.

W-Ti alloys show a bi-modal grain size distribution of submicron and micron sized grains. The submicrometer grain distribution in W-2Ti has an average size of around 200 nm. Between the grains, small Ti-enriched regions with a typical size of around 15 nm are observed.

The microstructure of the ODS W-Ti is similar to that of the W-Ti alloy and ODS W materials: *i)* Ti pools are observed, although the apparent size of the islands is smaller than in the non-ODS W-Ti alloys, *ii)* the grain size has a bi-modal grain size distribution of submicron and micron sized grains and *iii)* a fraction of the added oxide particles decomposes to form new complex oxides.

The general microstructure of W-V alloys is similar to that found in W-Ti. They have a bi-modal grain size distribution of submicron and micron sized grains and large V pools are observed. The average grain size of the submicrometer population was estimated from TEM and SEM images on 200 nm. STEM and EDS studies performed on the V islands have shown that the content of W in the large V pools is not appreciable. However, the oxygen and carbon content in V islands is higher than in the W-V matrix. These measures have been corroborated by SIMS and XPS analysis.

The microstructure of the V islands has been analyzed by SEM, TEM and AFM. It has been observed the presence of needle shaped structures of similar section, heterogeneously dispersed in the V matrix and coherent with it. The needles correspond to a martensitic body centered tetragonal (BCT) structure. The BCT phase formation could be attributed to the loss of stability of the BCC structure when V grains are elastically heavily deformed during HIP, due to differences in thermal expansion coefficients between V and W matrix.

The addition of V to W resulted in a highly dense material after HIP, irrespective of the presence of the reinforcing oxide particles. The apparent size of V pools in W-V-ODS is smaller in the reinforced materials than in the non-ODS W-V alloys.

The mechanical measures performed by four points bending test at temperatures between 473 K and 1173 K have shown that both W-2V and W-2VY alloys have a brittle behavior up to 1173 K, the maximum temperature reached on the bending experiments. The fracture toughness and flexural strength did not present a clear dependence with the temperature or with the presence of the Y_2O_3 oxide dispersion. The elastic modulus of the reinforced material at the lower tested temperature, 473 K, is around four times higher than that of the non-ODS alloy: 1100 GPa compared to 276 GPa, respectively.

In the wear tests the wear coefficients of the materials generally shows an exponential increase when changing from the mild to severe regime of wear. This is associated to the change of dominant wear mechanism between 10-20 N, that makes plastic strains dominate the wear process. In most tests, the coefficient of friction is between 0.45 and 0.68. The results suggest a weak linear dependence on the applied load. In the wear tests performed on W-V alloys at low loads, mainly incipient fractures are seen in areas rich in V. In the W-Ti and ODS W alloys these cracks were much less frequent. This is attributed to the low resistance of V to oxidation. The W-Ti ODS materials exhibit the higher wear resistance.

In summary, in spite of the materials produced entirely at the laboratory scale have a fine grain microstructure, a good dispersion of nanoparticles and a high density, they are brittle up to very high temperatures. In order to improve the fracture behavior of W-base materials oxygen and

carbon content in the mechanically alloyed powders should be first reduced. In order to achieve this goal a variety of solutions may be envisaged. Firstly, a thermal treatment of the powder, after milling, under a hydrogen atmosphere can reduce the amount of oxygen present in the alloy. Secondly, the addition of La or Y to pure tungsten can also reduce the powder oxygen content. The grain size should be also optimized as well as the size distribution of mechanically processed powder, minimum content of the alloying element to achieve full density and optimized the distribution of dispersed oxide particles. The residual porosity of the HIPped materials should also be reduced or possibly suppressed in applying thermal-mechanical treatments, such as hot rolling or hot forging. The production of W-base alloys, instead of oxide or carbide strengthened W-base, appears to be also interesting, as the addition of Re has proven to be able to improve strongly the ductility of W and the addition of Ti and rare earth oxides has proved to enhance the oxidation resistance of W. Therefore, W-V, W-Ta and W-Ti alloys reinforced or not with Y_2O_3 or TiC particles are under development in a number of laboratories. The validation of these alloys as PFC materials requires a further research of the manufacturing and processing routes, and the study of their mechanical characteristics and behavior under irradiation and plasma exposure.

Finally, it has been shown that W-Ti-ODS alloys are promising materials for a wider range of applications than for plasma facing material, like the production of metallic components subject to sliding contacts that requires wear resistant materials: ball bearings, drilling or cutting tools. W-Ti-ODS alloys exhibit a better wear resistance than pure W at room temperature, a high oxidation resistance and have a lower density. The study of temperature wear resistance of W-Ti and W-Ti-ODS materials would be the next step to explore new application fields.

Conclusiones

En este trabajo se han producido con éxito materiales de W y aleaciones de W-Ti y W-V no reforzados y reforzados con dispersión de óxidos ODS (La_2O_3 o Y_2O_3) de grano ultrafino y con alta densificación, mediante de una ruta pulvimetalúrgica que consta de cuatro pasos: 1) mezcla de los polvos de partida; (2) aleación mecánica de los polvos en un molino planetario de bolas de alta energía; (3) encapsulación y desgasificación de los polvos durante 24 horas a 673 K y (4) sinterización por prensado isostático en caliente (HIP) de los polvos, durante 2 horas a 1573 K y bajo una presión de 195 MPa.

Se ha conseguido la dispersión de nanopartículas en la matriz de los nuevos materiales W-ODS. El análisis de las micrografías de TEM ha confirmado los resultados experimentales de dispersión de neutrones de pequeño ángulo (SANS): i) Hay una fina distribución de nanopartículas de óxido en la matriz, ii) las partículas tienen forma casi esférica y iii) el tamaño medio de partícula es del orden de 20 nm.

La estructura cristalina de las nanopartículas de La_2O_3 e Y_2O_3 distribuidas dentro de los granos de W, ha sido analizada por transformada rápida de Fourier (FFT) a partir de micrografías HRTEM. Se ha observado que las nanopartículas de Y_2O_3 tienen una estructura cristalográfica monoclinica y que las nanopartículas de La_2O_3 presentan una estructura cristalográfica hexagonal. La distribución de las nanopartículas de La_2O_3 e Y_2O_3 en la matriz de W se estudió por SANS. En el material W-1 La_2O_3 , las nanopartículas de La_2O_3 se distribuyen según una distribución bi-modal. En W-1 Y_2O_3 , los centros de dispersión presentan una distribución tri-modal.

Como referencia se ha producido el W puro siguiendo la misma ruta pulvimetalúrgica de fabricación. El W puro también ha sido estudiado por SANS. En este caso, los centros de dispersión son poros y presentan una distribución monomodal, y la interfaz de la matriz/poro tiene una superficie fractal. A partir de estos resultados se ha demostrado que la contribución de los poros es importante y que se encuentra en el rango de tamaños de 60 a 310 nm en W-1 La_2O_3 y W-1 Y_2O_3 .

La adición de nanopartículas La_2O_3 o Y_2O_3 no inhibe la formación de poros en materiales base W, pero reduce el crecimiento de grano durante el proceso de sinterización, produciendo una microestructura de grano ultrafino. La presencia de los óxidos de refuerzo proporciona una alta densidad de obstáculos para la propagación de las dislocaciones y reduce la movilidad de las fronteras de grano. Como resultado, los materiales de W-ODS exhiben una mejor resistencia mecánica, microdureza, resistencia a la flexión, modulo elástico y resistencia al desgaste.

Las observaciones de TEM han demostrado que una fracción de las partículas de La_2O_3 o Y_2O_3 se descompone durante la molienda mecánica y durante los procesos de sinterización, dando lugar al crecimiento de óxidos complejos de W-La-O y W-Y-O. Estos nuevos óxidos se encuentran principalmente en los límites de grano.

La característica más importante de la microestructura de las aleaciones de W-Ti es la presencia de importantes lagunas dispersas de Ti, con un tamaño de unos pocos micrómetros. Estas zonas de Ti tienen un contenido en W despreciable, mientras que el contenido en O es mayor que en la matriz. La solución sólida de las aleaciones W-Ti obtenida durante el proceso de molienda no está

en equilibrio termodinámico, debido probablemente a la energía almacenada por la distorsión de la estructura del material, producido por el molido a temperatura ambiente. El proceso de sinterización por HIP del polvo a altas temperaturas induce la segregación de Ti y la formación de las islas de Ti. La adición de un 2 o un 4 % en peso de Ti al W dió lugar a un material completamente denso después de la sinterización por HIP, independientemente de la presencia o no de partículas de refuerzo. La adición de Ti aumenta la densificación al favorecer la soldadura de las partículas de polvo y reducción así la porosidad.

Las aleaciones W-Ti muestran una distribución de grano bi-modal de tamaños submicrométricos y micrométricos. En la aleación W-2Ti el tamaño medio de grano de la distribución submicrométrico es de ~ 200 nm. Entre los granos se observaron regiones enriquecidas con Ti de un tamaño típico de alrededor de 15 nm.

La microestructura de las aleaciones W-Ti-ODS es similar a la de la aleación de W-Ti y materiales de W ODS: i) se observan lagunas de Ti, aunque su tamaño aparente es más pequeño que en las aleaciones no reforzadas, ii) la distribución de tamaño de grano es bi-modal, con tamaños de grano micrométrico y submicrométrico, y iii) una fracción de las partículas de óxido añadidas se descompone para formar nuevos óxidos complejos.

La microestructura general de las aleaciones W-V es similar a la encontrada en las aleaciones W-Ti. Estas tienen una distribución de tamaño grano bi-modal micrométrico y submicrométrico, junto con grandes islas de V. El tamaño de grano promedio de la población submicrométrica estimado a partir de micrografías de TEM y SEM fue de unos 200 nm. Estudios realizados por STEM y EDS en las islas de V han demostrado que el contenido de W en las grandes lagunas de V es inapreciable. Sin embargo, el contenido de oxígeno y de carbono en islas V es mayor que en la matriz de la aleación W-V. Estas medidas han sido corroboradas mediante análisis por SIMS y XPS.

La microestructura de las islas de V se ha analizado por SEM, TEM y AFM. Se ha observado la presencia de estructuras en forma de aguja dispersada heterogéneamente en la matriz de V y coherentes con ella. Las agujas corresponden a una estructura martensítica, tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) del V. La formación de la fase BCT podría atribuirse a la pérdida de la estabilidad de la estructura BCC cuando los granos de V se deforman elásticamente durante el HIP, debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el V y el W.

La adición de V como elemento aleante al W produjo una aleación con muy alta densificación tras el HIP, independientemente de la presencia de partículas de óxido de refuerzo. El tamaño aparente de las islas de V en las aleaciones W-V-ODS es menor que en las aleaciones no reforzadas de W-V.

Las medidas mecánicas realizadas mediante ensayos de flexión en cuatro puntos a temperaturas entre 473 K y 1173 K han demostrado que ambas aleaciones de W-2V y W-2VY tienen un comportamiento frágil hasta 1173 K que es la temperatura máxima alcanzada en los experimentos a flexión. La tenacidad a la fractura y la resistencia a la flexión no presentan una dependencia clara con la temperatura o con la presencia de Y_2O_3 . El módulo de flexión del material reforzado a la temperatura más baja de ensayo, 473 K, es alrededor de cuatro veces mayor que el de la aleación sin Y_2O_3 : 1100 GPa en comparación con 276 GPa, respectivamente.

En los ensayos de desgaste, los coeficientes de desgaste de los materiales muestran generalmente un aumento exponencial al pasar del régimen de desgaste leve al severo. Esto se

asocia con el cambio de mecanismo de desgaste dominante entre 10-20 N, que hace que las deformaciones plásticas dominen el proceso. En la mayoría de los ensayos, el coeficiente de fricción se encuentra entre 0.45 y 0.68. Los resultados sugieren una débil dependencia lineal con la carga aplicada. En los ensayos de desgaste realizados en las aleaciones W-V con cargas bajas, se observan fracturas incipientes en las zonas ricas en V. En las aleaciones de W-Ti y en los materiales W ODS estas grietas eran mucho menos frecuentes. Esto se atribuye a la baja resistencia del V a la oxidación. Los materiales de W-Ti ODS exhiben la mayor resistencia al desgaste.

En resumen, a pesar de que los materiales producidos a escala de laboratorio tienen una microestructura de grano fino, una buena dispersión de nanopartículas y una alta densidad, éstos son frágiles a muy altas temperaturas. Para mejorar el comportamiento a fractura de los materiales base W sería conveniente reducir el contenido de oxígeno y carbono de los polvos aleados mecánicamente. Con el fin de lograr este objetivo se proponen las siguientes soluciones: Un tratamiento térmico del polvo después de la molienda en una atmósfera de hidrógeno podrá reducir la cantidad de oxígeno presente en la aleación. En segundo lugar, y/o la adición de La o Y al W puro que reducirá el contenido de oxígeno en el polvo al formar óxidos. El tamaño de grano también se debe optimizar, así como la distribución del tamaño de partícula del polvo tras el proceso de molienda. La porosidad residual de los materiales tras el HIP también debe ser reducida o suprimida, mediante la aplicación de tratamientos termo-mecánicos, tales como el laminado en caliente o el forjado en caliente. También sería interesante la producción de aleaciones base W, en lugar de materiales base W reforzados con dispersión de óxido o de carburos. Se ha demostrado que la adición de Re parece ser capaz de mejorar fuertemente la ductilidad del W; así como la adición de Ti y óxidos de tierras raras dan lugar a una mejora de la resistencia a la oxidación de W. Por lo tanto, las aleaciones W-V, W-Ta y W-Ti reforzadas o no con dispersión de partículas de Y_2O_3 o TiC se encuentran en desarrollo en diferentes laboratorios además del nuestro. La validación de estas aleaciones como materiales PFC requiere una mayor investigación de las rutas de fabricación y procesado, así como el estudio de sus características mecánicas y el comportamiento bajo irradiación y exposición al plasma.

Por último, se ha demostrado que las aleaciones de W-Ti-ODS son materiales prometedores para un mayor rango de aplicaciones que como para compotes de la primera pared en los reactores de fusión; como la producción de componentes metálicos sujetos a contactos deslizantes que requieren materiales resistentes al desgaste: cojinetes de bolas, taladros o herramientas de corte. Las aleaciones W-Ti-ODS exhiben una mejor resistencia al desgaste que el W puro a temperatura ambiente, una alta resistencia a la oxidación y tienen una menor densidad. El estudio del efecto de la temperatura en la resistencia al desgaste de los materiales de W-Ti y W-Ti-ODS sería el siguiente paso para explorar nuevos campos de aplicación.

Curriculum Vitae

Javier Martínez Gómez

Born on the 24th of January 1983 in Madrid, Spain

Education

- PhD in Materials Science and Engineering, Charles III University of Madrid, 2013.
Dissertation: “Production, process and characterization of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing for fusion reactors”
Extended periods in other institutions: Department of Materials at Oxford University (U.K.) (4 months 01/09/11-31/12/11).
- Master in Material Science and Engineering at Charles III University of Madrid, 2010.
Thesis title: “Contribution to the characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) W alloys produced by hot isostatic pressing”
- Industrial Engineering M.S. at Charles III University of Madrid, 2008.
Master's degree final project: “Curing performance and mechanical properties of Loctite 638 anaerobic adhesive”

Publications in refereed journals

- J. Martínez, B. Savoini, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, *Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing*. Fusion Eng. and Des. 86 (2011) 2534–2537.
- A. Muñoz, J. Martínez, M.A. Monge, B. Savoini, R. Pareja and A. Radulescu, *Evidence for the dispersion of nanoparticles in W-1Y₂O₃ and W-1La₂O₃ processed by hot isostatic pressing*. J. of Refractory Met. and Hard Mat. 33 (2012) 6–9.
- B. Savoini, J. Martínez, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, *Microstructure and temperature dependence of the microhardness of W-4V-1La₂O₃ and W-4Ti-1La₂O₃* J. Nucl. Mat. In Press
- A. Muñoz, J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, R. Pareja, *Thermal stability of the grain structure in the W-2V and W-2W-0.5Y₂O₃ alloys produced by hot isostatic pressing*. Fusion Eng. and Des. In Press.

Conference proceedings

- J. Martínez, A. Muñoz, M. A. Monge, B.Savoini, M. A. Auger, T. Leguey and R. Pareja. *Production and metallurgical characterization of W-V and W-Ti tungsten ODS materials by mechanical alloying and hot isostatic pressing*. WP11-MAT-WWAlloy-02 Structural Material Development. REPORT for TASK of the EFDA Technology Programme 2011.
- J. Martínez, A. Muñoz, M. A. Monge, B.Savoini, M. A. Auger, T. Leguey and R. Pareja. *Production and metallurgical characterization of W-V and W-Ti tungsten ODS materials by mechanical alloying and hot isostatic pressing*. WP12-MAT-WWAlloy Structural Material Development. REPORT for TASK of the EFDA Technology Programme 2012.
- J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja *Characterization of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing*. 2º Workshop TechnoFusión 2012.

Conferences & Workshops

- *Development of oxide dispersion strengthened W alloys produced by hot isostatic pressing.* 26th SOFT Symposium of fusion technology. Oporto, Portugal September 2010. Poster.
- Muñoz, J. Martínez, M.A. Monge, B. Savoini, R. Pareja and A. Radulescu, *Characterization of Ytria and Lantana nanoparticles on ODS alloys by small angle neutron scattering.* 13th PFMC Workshop / 1st FEMAS Conference Rosenheim, Germany march 2011. Poster
- B. Savoini, J. Martínez, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja *Microstructure and Temperature Dependence of the Microhardness of W-4V-1La₂O₃ and W-4Ti-1La₂O₃ Alloys.* 15th ICFRM International Conference on Fusion Reactor Materials. Charleston, California. October 2011. Poster
- Muñoz, B. Savoini, M.A. Monge, J. Martínez, M.A. Auger, T. Leguey, R. Pareja *Development and basic characterization of tungsten alloys for structural applications Reporting Period: January 2011- Decembre 2011* CIEMAT/UC3M. Talk.
- J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja *Mechanical Characterization of W-ODS alloys produced by HIP.* 2^o Workshop TechnoFusión. Junio 2012 Madrid Talk
- M.A. Monge, M. Eddahbi, J. Martínez, B. Savoini, M.A. Auger, T. Leguey, A. Muñoz, R. Pareja. *Material Production and processing of Technofusion.* 2^o Workshop TechnoFusión. Junio 2012 Madrid. Talk.
- J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja, *Thermal stability of the grain structure in the W-2V and W-2W-0.5Y₂O₃ alloys produced by hot isostatic pressing.* 27th SOFT Symposium of fusion technology. Liege, Belgium September 2012 Poster.
- J. Martínez, B. Savoini, M.A. Monge, A. Muñoz, R. Pareja *Characterization of oxide dispersion strengthened W-V alloys produced by hot isostatic pressing.* ODS-Workshop Oxford-Sept 2012. Poster.